

SÉRIE A, N° 1269

N° D'ORDRE :

2138

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Henri MOUREU

Ingénieur E. P. C. I.

Assistant de la Chaire de Chimie Organique du Collège de France.

1^{re} THÈSE. — ETUDES SUR LA TAUTOMÉRIE DES DICÉTONES α .

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 Juillet 1930 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN	<i>Président</i>
JEAN PERRIN	} <i>Examineurs.</i>
E. BLAISE	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930

SÉRIE A, N° 1269

N° D'ORDRE :

2138

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Henri MOUREU

Ingénieur E. P. C. I.

Assistant de la Chaire de Chimie Organique du Collège de France.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDES SUR LA TAUTOMÉRIE DES DICÉTONES α .

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1930** devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN	<i>Président</i>
JEAN PERRIN	} <i>Examineurs.</i>
E. BLAISE	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. { A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE. A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HEROUARD.



<i>Professeurs</i>	ÉMILE PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure. G. KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale. E. GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral. P. JANET..... Electrotechnique générale. F. WALLERANT... Minéralogie. P. PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécanique céleste. GABRIEL BERTRAND Chimie biologique. M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité. M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés) G. URBAIN..... Chimie générale. ÉMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém. L. MARCHIS..... Aviation. JEAN PERRIN..... Chimie physique. RÉMY PERRIER... Zoologie (Enseignement P. C. N.). H. ABRAHAM..... Physique. M. MOLLIARD..... Physiologie végétale. E. CARTAN..... Géométrie supérieure. L. LAPICQUE..... Physiologie générale. E. VESSIOT..... Théorie des fonct. et th. des transf. A. COTTON..... Physique générale. J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie. CHARLES FABRY... Physique. CHARLES PÉREZ... Zoologie. LÉON BERTRAND... Géolog. structurale et géolog. appliquée. R. LESPIEAU..... Théories chimiques. E. RABAUD..... Biologie expérimentale. P. PORTIER..... Physiologie comparée. E. BLAISE..... Chimie organique. P.-A. DANGEARD.. Botanique. P. MONTEL..... Mécanique rationnelle. P. WINTREBERT... Anatomie et histologie comparées. O. DUBOSCQ..... Biologie maritime. G. JULIA..... Mathématiques générales. A. MAILHE..... Etude des combustibles. L. LUTAUD..... Géogr. physique et géol. dynamique. EUGÈNE BLOCH... Physique théorique et phys. céleste. HENRI VILLAT... Mécanique des fluides et applications. CH. JACOB..... Géologie. P. PASCAL..... Chimie minérale. LÉON BRILLOUIN.. Théories physiques. V. AUGER..... Chimie appliquée. E. ESCLANGON... Astronomie.
---------------------------------	--

E. PÉCHARD... Chimie (Ens. P. C. N.). M. GUICHARD... Chimie minérale. A. GUILLET... Physique. A. MAUGUIN... Minéralogie. L. BLARINGHEM Botanique. A. MICHEL-LÉVY Pétrographie. G. DEREIMS... Géologie. A. DENJOY... Calcul diff. et int. H. BENARD... Physique (P.C.N.). E. DARMOIS... Physique. G. BRUHAT... Physique. H. MOUTON... Chimie physique.	L. JOLEAUD..... Paléontologie. M. JAVILLIER... Chimie biologique. A. DUFOUR..... Physique (P.C.N.). F. PICARD..... Zoologie (Evolution des êtres organisés). ROBERT-LÉVY... Zoologie. L. DUNOYER... Optique appliquée. A. GUILLIERMOND Botanique (P.C.N.). A. DEBIERNE... Radioactivité. M. FRECHET... Calcul des probabilités et phys. mathém.
--	--

Secrétaire..... A. PACAUD

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

CHARLES MOUREU

ÉTUDES SUR LA TAUTOMÉRIE DES DICÉTONES α

Par M. HENRI MOUREU

INTRODUCTION

Les recherches que j'ai poursuivies pendant plusieurs années, en collaboration avec M. le Professeur Dufraisse, se rattachaient initialement au problème général de la stéréoisométrie éthylénique dans la série de la benzalacétophénone $C^6H^5 - CO - CH = CH - C^6H^5$. Notre étude de l'action des amines sur les cétones halogénées éthyléniques⁽¹⁾, entreprise en vue de rechercher l'influence du remplacement d'un des hydrogènes de la liaison éthylénique par un groupement aminé sur la formation et les propriétés des stéréoisomères susceptibles de prendre naissance, reçut une orientation nouvelle et inattendue le jour où les dérivés aminés que nous avons obtenus furent soumis à l'action des agents d'hydrolyse dans le but d'établir leur constitution. D'après un ensemble de connaissances précédemment acquises⁽²⁾,

(¹) CHARLES DUFRAISSE et HENRI MOUREU, *C. R.*, 178, p. 573 (1924); *Bull. Soc. Chim.* (4), 41, pp. 457 et 850 (1927).

(²) CHARLES DUFRAISSE et P. GÉRALD, *Bull. Soc. Chim.* (4), 31, p. 1285 (1922).

nous étions en droit d'attendre une dicétone β $R - CO - CH^2 - CO - R'$ comme terme final de la réaction : en fait, c'est une dicétone α $R - CO - CO - CH^2 - R'$ qui prit naissance.

Etendues à des composés analogues, et simplifiées, ces réactions nous permirent d'ouvrir une voie d'accès nouvelle et générale aux dicétones α ⁽¹⁾. Nous eûmes ainsi l'occasion de remarquer la grande aptitude à la tautomérisation que présentent certaines dicétones α et de faire connaître nos premières observations sur ce sujet ⁽²⁾.

Séduit par la grande réactivité de ces molécules, je décidai de me consacrer au problème de leur tautomérisation et d'en faire l'objet de ma thèse. L'intérêt de ce sujet m'était apparu d'autant plus grand que nos connaissances générales sur la tautomérie de ces composés étaient fort restreintes, en dehors de quelques travaux intéressants effectués récemment sur le phénylbenzylglyoxal et ses dérivés nucléaires ⁽³⁾, et aussi sur les formes « superoxydes » des benziles ⁽⁴⁾.

Il résulte de mes recherches que les phénomènes de tautomérie apparaissent parfois encore plus nettement chez les dicétones α que chez les dicétones β , citées pourtant comme exemple classique de composés présentant ce genre de phénomène. Considérons, d'une part, une dicétone β telle que la benzoylacétone $C^6H^5 - CO - CH^2 - CO - CH^3$ (dont une seule forme a pu jusqu'ici être isolée malgré le nombre

⁽¹⁾ CHARLES DUFRAISSE et HENRI MOUREU, *C. R.*, 184, p. 99 (1927); *Bull. Soc. Chim.* (4), 41, p. 1370 (1927).

⁽²⁾ CHARLES DUFRAISSE et HENRI MOUREU, *C. R.*, 180, p. 1946 (1925); *Bull. Soc. Chim.* (4), 41, p. 1607 (1927).

⁽³⁾ O. WIDMAN, *Ber.*, 49, p. 484 (1916); S. BODFORSS, *Ber.*, 49, p. 2795 (1916); H. JÖRLANDER, *Ber.*, 50, p. 406 et 1457 (1917).

⁽⁴⁾ A. SCHÖNBERG et O. KRÄMER, *Ber.*, 55, p. 1174 (1922); A. SCHÖNBERG et W. MALCHOW, *Ber.*, 55, p. 3746 (1922); A. SCHÖNBERG et W. BLEYBERG, *Ber.*, 55, p. 3753 (1922). C'est d'ailleurs là une tautomérie de nature très particulière et différente de la précédente puisqu'elle n'est pas accompagnée de la migration d'un atome d'hydrogène.

élevé de travaux dont ce composé a fait l'objet), et, d'autre part, une dicétone α isomérique, le méthylbenzylglyoxal $C^6H^5 - CH^2 - CO - CO - CH^3$, par exemple. Ce dernier composé, connu depuis fort longtemps comme un liquide incristallisable⁽¹⁾, est en réalité un mélange de deux formes tautomériques pures, cristallisables toutes deux, facilement isolables et transformables à volonté l'une dans l'autre en mettant en œuvre le procédé que j'ai déjà fait connaître⁽²⁾. Ces recherches ont été poursuivies sur d'autres dicétones α (phénylbenzylglyoxal, phénylanisylglyoxal, méthylanisylglyoxal); elles ont abouti à l'obtention d'une nouvelle forme tautomérique pure pour chacune d'elles⁽³⁾.

L'une des propriétés marquantes de ces composés, et qui constitue la principale difficulté à laquelle je me suis heurté au cours de ces recherches, tant pour l'obtention que pour l'étude chimique des isomères, est leur aptitude très grande à l'isomérisation. Il m'est arrivé trop souvent, en effet, avant d'en avoir déterminé la cause, soit d'obtenir l'un des isomères quand c'était l'autre tautomère que je cherchais à préparer, soit de voir se transformer spontanément, parfois en quelques minutes, l'isomère que j'avais péniblement isolé.

C'est aux agents catalytiques, et en particulier aux catalyseurs alcalins, que l'on doit attribuer, ainsi qu'on le verra par la suite, le rôle prépondérant dans ces transformations. La sensibilité des isomères à l'action des agents alcalins est telle que même l'influence des parois des récipients utilisés ne peut pas être négligée. Ainsi, l'action du verre agissant par son alcalinité, permet d'expliquer certaines transformations, lentes à froid, mais très rapides dès que l'on élève la température, observées sur l'un et l'autre isomère. Il a suffi, en effet, de remplacer le verre par du quartz pour voir ces

(1) H. MÜLLER et A. VON PECHMANN, *Ber.*, 22, p. 2132 (1889).

(2) HENRI MOUREU, *C. R.*, 186, p. 380 (1928).

(3) HENRI MOUREU, *C. R.*, 188, p. 504 (1929).

phénomènes s'atténuer notablement et même parfois cesser pratiquement⁽¹⁾.

L'action convenablement orientée des agents catalytiques fait, par contre, de ceux-ci de précieux auxiliaires pour l'étude physico-chimique de la transformation tautomérique, trop lente en leur absence : on peut, en effet, grâce à eux, pourvu que l'on se place dans des conditions physiques appropriées, soit transformer totalement, et à volonté, l'une des formes tautomériques dans l'autre, soit produire seulement une évolution partielle de l'un des tautomères, en supprimant au moment voulu l'action du catalyseur préalablement mis en jeu. C'est ce qui m'a permis d'effectuer une étude des états d'équilibre entre tautomères à diverses températures⁽²⁾.

Il me paraît intéressant de signaler en outre que la chaleur de tautomérisation, difficilement accessible aux mesures directes en raison de la nature même du phénomène de tautomérie, a été déterminée grâce à ces expériences, en utilisant la relation thermodynamique qui la relie à la variation thermique de la constante d'équilibre. Pour plus de sécurité, une seconde valeur de la chaleur de transformation a été déduite des chaleurs de combustion des tautomères déterminées à cet effet⁽³⁾. L'accord entre ces deux méthodes, indirectes toutes deux, mais de principe très différent, est, comme on le verra, satisfaisant.

La détermination de la constitution des isomères et de la nature de leur isomérisation a fait l'objet d'une étude chimique approfondie. Il est toujours très délicat de déduire la constitution d'un tautomère des propriétés chimiques qu'il manifeste⁽⁴⁾; n'affecte-t-on pas à l'isomère mis au contact d'un

⁽¹⁾ HENRI MOUREU, *Trans. Faraday Soc.*, vol. XXIV, part. II, p. 562 (1928); *C. R.*, 183, p. 504 (1929).

⁽²⁾ HENRI MOUREU, *C. R.*, 188, p. 1413 (1929).

⁽³⁾ HENRI MOUREU, *C. R.*, 188, p. 1557 (1929).

⁽⁴⁾ A cet égard, le cas du dibenzoylméthane est particulièrement

réactif déterminé des propriétés appartenant à un autre tautomère apparu au cours de la réaction chimique elle-même ? Un ensemble de faits concordants m'a cependant conduit à admettre que, dans chaque couple d'isomères, l'isomérisie était d'ordre céto-énolique, et à assigner à chacune des formes une formule de constitution définie ⁽¹⁾. Ces conclusions ont été confirmées par la suite par l'étude du spectre d'absorption ultra-violet que j'ai effectuée, en collaboration avec MM. Th. Lowry et Ch. A. H. Mac Conkey ⁽²⁾, au laboratoire de Chimie-Physique de l'Université de Cambridge. Que M. le Professeur Lowry veuille bien trouver ici un nouveau témoignage de ma gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches.

Je signalerai en outre que mes conclusions viennent d'être récemment confirmées par von Auwers en s'appuyant sur une méthode réfractométrique ⁽³⁾.

L'exposé des recherches comprendra quatre chapitres.

Dans le premier, j'indiquerai les procédés qui m'ont permis d'isoler les différents tautomères et je décrirai ces composés.

Dans le deuxième chapitre, j'étudierai l'action des catalyseurs sur la transformation réciproque des tautomères.

Dans le troisième chapitre, j'exposerai l'étude de la constitution chimique des formes isomériques.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude physico-chimique de la transformation tautomérique.

typique. Bien que la constitution céto-énolique de ce composé ne fasse pas de doute, le dibenzoylméthane ne fixe pas l'ozone qui est considéré comme l'un des réactifs de caractérisation les plus sûrs des formes céto-énoliques. Voir à ce sujet, J. SCHEIDER et P. HÉROLD, *Ann.*, 405, p. 323 (1914).

⁽¹⁾ HENRI MOUREU, *C. R.*, 186, p. 503 (1928); *ibid.*, 188, p. 504 (1929).

⁽²⁾ T. M. LOWRY, H. MOUREU et CH. A. H. MAC CONKEY, *Chem. Soc.*, p. 3167 (1928).

⁽³⁾ *Ber.*, 62, p. 1317 (1929).

Ces recherches ont été poursuivies dans le laboratoire de Chimie organique du Collège de France. Je remplis ici un devoir de piété filiale en leur associant la mémoire de mon cher père disparu prématurément avant qu'il lui soit donné d'assister à leur éclosion définitive. En dédiant ce travail à Charles Moureu je rends un suprême hommage de reconnaissance au Maître qui m'a guidé et au Père dont la bonté m'a permis de me consacrer à un idéal dont il m'avait, par l'exemple de sa vie, fait comprendre toute la beauté.

Je tiens à exprimer à mon Maître direct, M. le Professeur Dufraisse, toute la gratitude que je lui dois pour la formation qu'il m'a permis d'acquérir à ses côtés. C'est au cours de la fructueuse collaboration qui précéda ce travail de thèse que j'ai puisé auprès de lui le souci constant de rigueur expérimentale, que je me suis imprégné du désir de toujours préciser la technique chimique par le contrôle des méthodes plus exactes de la physico-chimie, toutes choses qui m'ont été indispensables dans la poursuite de mes propres recherches. Que M. Dufraisse me permette de lui redire le souvenir reconnaissant et affectueusement ému que je garde de ces belles années de labeur commun ; qu'il me permette aussi de le remercier pour le réconfort moral que son affection m'a apporté aux heures cruelles que j'ai traversées.

CHAPITRE I

PRÉPARATION ET DESCRIPTION DES FORMES TAUTOMÉRIQUES

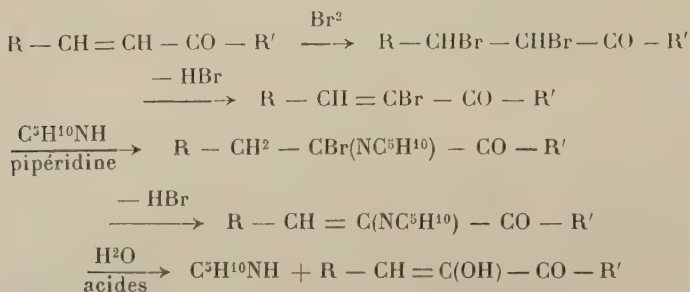
Mes études ont porté sur les quatre dicétones α suivantes :

Dicétone α	Formule	Nombre d'isomères obtenus
Méthylbenzyl- glyoxal . .	$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^3$	2
Méthylanisyl- glyoxal . .	$\text{CH}^3\text{O} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^3$	1
Phénylbenzyl- glyoxal . .	$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$	2
Phénylanisyl- glyoxal . .	$\text{CH}^3\text{O} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$	2

D'après l'analogie de certaines propriétés physiques caractéristiques, on peut ranger ces différents isomères en deux groupes nettement distincts, classement que confirmera par la suite un semblable parallélisme de propriétés chimiques.

Le premier groupe, désigné par la lettre A, comprend les isomères caractérisés par une faible coloration, et un indice de réfraction et un point de fusion relativement élevés (70^0 à 90^0) ; le second groupe, désigné par la lettre B, comprend les isomères possédant un indice de réfraction et un point de fusion bas (17^0 à 35^0) et présentant une forte coloration jaune caractéristique, rappelant celle des dicétones α aliphatiques.

Ces quatre dicétones α ont été préparées en utilisant à quelques variantes près, la méthode que M. Ch. Dufraisse et moi-même avons précédemment fait connaître ⁽¹⁾ et dont voici brièvement le principe : on réalise le passage d'une cétone α - β -éthylénique $R - CH = CH - CO - R'$ à une dicétone α $R - CH^2 - CO - CO - R'$ par la suite des réactions suivantes :



ou



Cette longue suite de transformations, dont les divers termes ont pu dans plusieurs cas être isolés, peut être réduite en réalité à trois opérations successives, fort simples toutes les trois :

1° Bromuration de la cétone α - β -éthylénique.

2° Élimination du brome par un excès de pipéridine et formation d'un dérivé pipéridiné intermédiaire que l'on n'isole pas.

3° Hydrolyse de ce composé aminé par un acide étendu et obtention de la dicétone α .

Les détails particuliers de technique seront donnés à propos de chaque composé.

⁽¹⁾ CHARLES DUFRASSE et HENRI MOUREU, *C. R.*, 184, p. 99 (1927); *Bull. Soc. Chim.*, (4), 41, p. 1370 (1927).

A. — Les deux formes tautomériques du
méthylbenzylglyoxal $C^6H^5 - CH^2 - CO - CO - CH^3$ (1).

J'ai fait porter mes recherches en premier lieu sur le méthylbenzylglyoxal $C^6H^5 - CH^2 - CO - CO - CH^3$. Cette dicétone α fut préparée la première fois par H. Müller et von Pechmann (2). Décrite comme une huile jaune, ce composé n'avait présenté à première vue aucun caractère spécial paraissant devoir le distinguer des dicétones α déjà connues. Or cette substance manifeste des propriétés tautomériques remarquables; elle les tire de la coexistence des deux isomères A et B que j'ai tous deux séparés à partir de leur mélange (3).

La matière première utilisée est la benzalacétone $C^6H^5 - CH = CH - CO - CH^3$; j'ai essayé tout d'abord de préparer le méthylbenzylglyoxal en faisant subir à cette cétone éthylénique la série des opérations précédemment rappelées, sans isolement d'aucun terme intermédiaire. Les résultats furent peu satisfaisants; la bromuration de la benzalacétone s'accompagne en effet de la formation de produits secondaires, nuisibles à la bonne marche des opérations ultérieures, formation qui se manifeste par un dégagement parfois abondant de vapeurs d'acide bromhydrique. Il est préférable d'isoler le dibromure et de le purifier avant de le soumettre à l'action de la pipéridine.

a) *Technique de la préparation du dibromure de benzalacétone.* — On prend une quantité de brome voisine de 50 g. et on pèse au trébuchet la quantité exacte de benzal-

(1) HENRI MOUREU, *C. R.*, 186, p. 380 (1928).

(2) *Ber.*, 22, p. 2132 (1889).

(3) L'isomère A est identique au composé que nous avons précédemment isolé; voir CHARLES DUFRAISSE et HENRI MOUREU, *Bull. Soc. Chim.* (4), 41, p. 1621 (1927).

acétone qui lui correspond (une molécule, soit environ 46 g.), de manière à éviter un excès de brome dans la réaction. La benzalacétone, introduite dans une fiole conique, est mise en suspension dans 70 cm³ d'éther absolu et refroidie dans l'eau glacée. Le brome est, à son tour, dissous lentement dans 175 cm³ d'éther anhydre, à l'abri d'une trop vive lumière et en refroidissant dans l'eau glacée. Dès que la solution de brome est prête, on la verse sur la benzalacétone, par petites portions, en continuant à refroidir, et en agitant après chaque addition afin d'obtenir une décoloration complète de la solution. Le dibromure cristallise abondamment; on l'essore rapidement dès la fin de l'addition de brome; on évite ainsi, dans une large mesure, l'apparition de vapeurs acides. Le dibromure est aussitôt lavé à froid à l'éther puis à l'alcool. C'est un corps incolore fondant au bloc Maquenne à 127°-128° avec décomposition (L. Claisen et A. Claparède ⁽¹⁾ indiquent comme point de fusion de ce composé 124°-125°). Le rendement est de 70 o/o.

b) *Préparation des isomères A et B.* — 1° **Technique** : On introduit dans une fiole conique 30 g. de dibromure de benzalacétone (1 molécule), 70 cm³ d'éther absolu, et on traite par une solution de 33 g. de pipéridine (4 molécules) dans 50 cm³ d'éther absolu. L'addition de la pipéridine est faite par petites portions car la réaction qui prend naissance dégage une importante quantité de chaleur, capable de porter l'éther à sa température d'ébullition; il convient alors de la modérer de temps à autre en plongeant la fiole conique dans de l'eau froide; on observe d'autre part une précipitation abondante de bromhydrate de pipéridine et un fort jaunissement de la solution étherée primitivement incolore. Il importe, afin d'obtenir une transformation complète et rapide, de brasser souvent la bouillie cristalline avec un agi-

(¹) *Ber.*, 14, p. 2462 (1881).

tateur. Quand l'addition de pipéridine est terminée, on laisse la réaction s'achever d'elle-même à la température du laboratoire pendant une demi-heure environ. Puis on élimine le bromhydrate de pipéridine par lavage à l'eau. La solution étherée est ensuite agitée à deux reprises, pendant quelques minutes, avec 50 cm³ d'acide sulfurique à 20 o/o, ce qui suffit à hydrolyser le composé pipéridiné formé intermédiairement; on constate d'ailleurs, au cours de cette opération, un léger échauffement de la masse liquide. Après décantation de la solution acide ⁽¹⁾, on laisse la solution étherée (qui est fortement colorée en jaune) en contact avec quelques grammes d'acide oxalique, pendant 2 heures environ afin d'achever l'hydrolyse. On lave ensuite au bicarbonate de sodium, à l'eau; on sèche sur CaCl² et on distille la majeure partie de l'éther au bain-marie, puis on chasse les dernières traces de dissolvant dans le vide. Il reste finalement une huile jaune, d'aspect homogène: elle est constituée par un mélange d'isomères A et B.

2° Séparation des isomères: L'isomérisation des formes A et B, en l'absence de tout agent catalytique, est, comme nous le verrons par la suite, très lente même à des températures voisines de 100°. D'autre part, les points d'ébullition des isomères A et B diffèrent d'une trentaine de degrés environ. Ces deux circonstances favorables permettent d'effectuer la séparation des isomères par simple distillation fractionnée (dans le vide) de l'huile jaune précédente.

Par une première distillation on élimine les principales impuretés: elle commence à 103° sous 10 mm. de pression, température à laquelle passent les premières gouttes de produit, toujours colorées en brun, et que l'on élimine soigneusement. Puis on recueille ce qui distille entre 104° et 108°

(1) Elle contient, encore combiné à l'état de sel soluble, un composé dipipéridiné, peu hydrolysable à froid, que nous étudierons plus loin.

sous 10 mm. Cette portion, de beaucoup la plus importante, possède un indice de réfraction voisin de $n_{16}^D = 1,522$: elle contient environ 97 à 98 o/o d'isomère B. Il convient alors de soustraire l'isomère B à l'action isomérisante des traces d'impuretés qui le souillent encore et qui, si l'on n'y prend garde, le transformeraient plus ou moins rapidement en forme A. Il faut donc effectuer aussitôt une nouvelle rectification. On emploie un appareil en pyrex afin d'éviter l'action catalytique du verre ordinaire au cours de la distillation. On obtient d'emblée l'isomère B à l'état de pureté. Le rendement, calculé à partir du dibromure de benzalacétone dépasse 45 o/o de la théorie.

Quant à l'isomère A, on le sépare à la fin de chacune des rectifications, distillant à son tour vers 134° sous 10 mm. lorsque la totalité de l'isomère B a été lui-même éliminé. On le recueille également dans les ballons utilisés pour les distillations, où il constitue le résidu cristallin des diverses rectifications ⁽¹⁾. On achève sa purification par des cristallisations dans l'alcool méthylique bouillant.

Analyses :

Isomère B — 0 g. 3508 substance : 0 g. 9517 CO₂ ; 0 g. 1956 H₂O — 0 g. 3137 substance : 0 g. 8438 CO₂ ; 0 g. 1748 H₂O.

C¹⁰H¹⁰O² ; calculé : C 74,04 ; H 6,22 ; trouvé : C 73,99 ; H 6,24 — C 73,36 ; H 6,23.

Isomère A — 0 g. 2827 substance : 0 g. 7624 CO₂ ; 0 g. 1588 H₂O. C¹⁰H¹⁰O² ; calculé : C 74,04 ; H 6,22 ; trouvé : C 73,55 ; H 6,28.

Cryoscopie ⁽²⁾ *Isomère A.*

Acide acétique	Substance	Abaissement de t	Poids moléculaire
66 g. 39	0 g. 7476	0°266	165
67 g. 10	0 g. 8040	0°279	167
	C ¹⁰ H ¹⁰ O ² calculé		162,08

⁽¹⁾ La proportion d'isomère A recueilli au cours de ces opérations est toujours faible. Mais il est facile de l'obtenir en quantité importante par isomérisation de la forme B (voir chapitre II).

⁽²⁾ Je n'ai pas effectué de mesures cryoscopiques sur l'isomère B ; elles ne sont d'ailleurs pas utiles car d'après l'ensemble des propriétés physiques que nous allons décrire c'est pour l'isomère A seulement que l'on peut penser à la possibilité d'une formule polymère.

c) *Propriétés physiques de l'isomère B.* — L'isomère B est un liquide jaune assez mobile, bouillant à 104° sous 10 mm. et 74° sous 1 mm. Mais, par faible refroidissement dans la glace, cette huile cristallise; les cristaux fondent ensuite à 17° : l'isomère B est donc un individu chimique bien défini.

Afin de fixer exactement le point de fusion, nous avons purifié l'isomère B par cristallisation à basse température. Les méthodes habituelles de purification ont pu être appliquées à ce composé en effectuant les opérations au dehors, par une journée d'hiver où la température extérieure était de $+ 3^{\circ}$ à $+ 4^{\circ}$. Dissous dans de petites quantités d'alcool méthylique, l'isomère B a pu être facilement recristallisé et essoré à deux reprises. Séché dans le vide sulfurique sous 2 mm. pendant 2 heures, puis, après broyage des cristaux, séché à nouveau pendant une demi-heure sous 15 mm. de pression, à la température de $+ 8^{\circ}$, l'isomère B fond à 17° - 18° (au tube capillaire). Les cristaux sont colorés en jaune-citron, avant comme après cristallisation.

L'indice de réfraction pris en surfusion est le suivant :

$$n_{15,6}^D = 1,5183; n_{9,3}^D = 1,5212 \quad \text{d'où :} \quad \frac{\Delta n}{\Delta t} = -0,00046.$$

Nous avons déterminé la réfraction moléculaire sur un échantillon dont les constantes étaient les suivantes :

$E_{10} = 104^{\circ}$; $F = 17^{\circ}$; $n_{18,5}^D = 1,5172$; $d_4^{16} = 1,0854$; $d_4^{21} = 1,0799$
d'où :

$$d_4^{18,5} = 1,0826 \text{ (}^1\text{)}.$$

	R. M.	E. M.
Trouvée :	45,31	—
Calculée pour $C^6H^5 - CH^2 - CO - CH^3$	44,80	+ 0,51
Calculée pour $C^6H^5 - CH = C(OH) - CO - CH^3$	45,85	- 0,54

(¹) H. MÜLLER et VON PECHMANN, *Ber.*, 22, p. 2132 (1889) ont trouvé pour la densité du méthylbenzylglyoxal la valeur 1,0721 à 14° ; le composé décrit par ces auteurs paraît donc être de l'isomère B assez grossièrement impur.

Une étude de la réfraction moléculaire du méthylbenzylglyoxal (en relation avec la constitution chimique de ce composé) a été effectuée par von Auwers ⁽¹⁾ à la suite de mes premières publications. Pour l'isomère B en particulier, ce savant a observé une exaltation moléculaire de + 1,34 notablement supérieure à celle qui résulte de mes mesures (+ 0,51). Mais l'isomère B utilisé par von Auwers devait, ainsi qu'il le fait remarquer lui-même, contenir une certaine quantité d'isomère A. C'est à cette circonstance que l'on doit sans doute imputer la différence observée entre nos déterminations.

d) *Propriétés physiques de l'isomère A.* — L'isomère A est un composé cristallisé incolore fondant au tube capillaire à 69°-70°. Les cristaux se présentent en larges plaques assez minces et souvent opaques, facilement solubles dans les solvants usuels.

En l'absence d'agents catalytiques l'isomère A peut être distillé dans le vide sans modification; son point d'ébullition est de 133-134° sous 10 mm. de pression. L'isomère A cristallise spontanément dès que ses vapeurs se condensent; si l'opération a lieu dans un ballon en verre ordinaire, l'isomère A est très légèrement coloré en jaune après distillation, ce qui semble indiquer une très faible transformation en isomère B.

J'ai déterminé l'indice de réfraction de l'isomère A (à l'état liquide) ⁽²⁾. Il n'est pas possible d'effectuer de mesures directes par les moyens ordinaires, l'isomère A en surfusion cristallisant spontanément dès qu'il arrive au contact du prisme du réfractomètre. J'ai donc employé une méthode indirecte, dont voici le principe : on détermine la variation de l'indice de réfraction de mélanges en proportion connue d'isomères A et B en fonction de la concentration de l'un d'eux. J'ai con-

⁽¹⁾ *Ber.*, 62, p. 1317 (1929).

⁽²⁾ Toutes les déterminations d'indice de réfraction ont été effectuées avec un réfractomètre d'Abbe.

staté que cette variation était linéaire dans un large intervalle de concentration (0 à 50 o/o); par extrapolation on obtient donc une valeur convenablement approchée de l'indice de réfraction de A.

Il est commode pour ces déterminations de partir d'un poids défini d'isomère B auquel on ajoute des quantités connues d'isomère A. Après chaque addition on effectue la dis-

Concentration réelle (x) en isomère A	Indice de réfraction mesuré (n)	Indice de réfraction calculé à l'aide de l'équation (I)	Ecart observé pour les indices de réfraction	Concentration en isomère A déduite de la mesure de l'indice de réfraction	Ecart observé pour les concentrations
0 o/o	1,5192	1,5192	0	0	0
2,11	1,5219	1,5215	+ 0,0004	2,5	- 0,39
4,47	1,5246	1,5240	+ 0,0006	5	- 0,53
7,49	1,5272	1,5272	0	7,43	+ 0,06
11,4	1,5319	1,5315	+ 0,0004	11,8	- 0,4
15,54	1,5362	1,5359	+ 0,0003	15,8	- 0,26
19,14	1,5401	1,5398	+ 0,0003	19,4	- 0,26
22,94	1,5441	1,5438	+ 0,0003	23,1	- 0,16
25,45	1,5469	1,5465	+ 0,0004	25,7	- 0,25
28,5	1,5499	1,5499	0	28,5	0
36,9	1,5590	1,5589	+ 0,0001	36,9	0
44,9	1,5674	1,5675	- 0,0001	44,7	+ 0,2
49,1	1,5721	1,5721	0	49,1	0

solution puis on mesure l'indice de réfraction. En outre, on opère les dissolutions dans un tube en quartz afin d'éviter l'action isomérisante du verre ordinaire. L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau ci-contre; tous les indices de réfraction sont ramenés à la température de 16°.

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la fig. 1. On voit que la variation étudiée est bien linéaire. Elle peut être exprimée d'une manière satisfaisante par une droite d'équation :

$$n = 0,001077x + 1,5192 \text{ (I)}$$

dans laquelle n représente l'indice de réfraction d'un mélange d'isomères A et B, de concentration x en isomère A. On peut, à titre de vérification, calculer à l'aide de l'équation précédente les indices de réfraction des mélanges d'isomères de

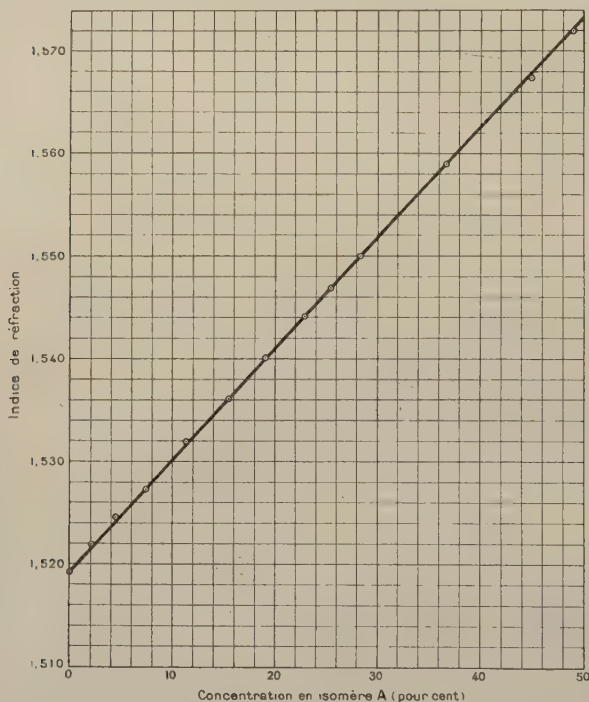


Fig. 1. — Variation de la concentration en isomère A en fonction de l'indice de réfraction (Méthybenzylglyoxal).

concentration connue (3^e colonne du tableau), et inversement déduire la composition d'un mélange d'isomères A et B de la valeur de son indice de réfraction (5^e colonne du tableau). Les écarts observés entre les valeurs des indices de réfraction et des concentrations obtenues soit par le calcul, soit par mesure directe sont comme on le voit (4^e et 6^e colonne) peu importants.

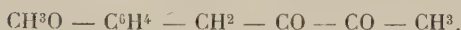
Nous pouvons donc nous permettre d'extrapoler jusqu'à la valeur $x = 100$ qui vous fournira la valeur de l'indice de réfraction de l'isomère A pur. Il vient alors :

$$n = 0,001077 \times 100 + 1,5192$$

d'où :

$$n_{16}^D = 1,627^{(1)}$$

B. — Le méthylanisylglyoxal



J'ai préparé l'isomère A du méthylanisylglyoxal. Je n'ai pas encore réussi, par contre, à isoler l'isomère B.

L'isomère A est obtenu à partir de l'ansalacétone $\text{CH}^3\text{O} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}^3$. Le premier stade de la transformation, bromuration de la cétone éthylénique, est une opération assez malaisée. En solution chloroformique il apparaît dès le début de l'addition de brome une teinte rouge persistante qui masque complètement l'évolution de la réaction. Vers la fin, on observe un abondant dégagement d'HBr; la formation du dibromure est accompagnée en outre de l'apparition d'huiles fortement colorées en rouge qui souillent le produit et abaissent notablement le rendement. Les résultats les meilleurs ont été obtenus en utilisant l'éther absolu comme solvant, en évitant tout excès de brome et en opérant rapidement. Voici la technique suivie.

a) *Technique de préparation du dibromure d'ansalacétone.* — 10 g. 5 d'ansalacétone sont mis en suspension dans 50 cm³ d'éther absolu et refroidis dans de l'eau glacée; on ajoute très rapidement, en continuant à refroidir, une solution (faite extemporanément et en refroidissant) de 9 g. 7

(1) Une valeur identique a été déduite par VON AUWERS de mesures directes de l'indice de réfraction effectuées sur l'isomère A. *Ber.*, 62, p. 1317 (1929).

de brome dans 50 cm³ d'éther absolu. On essore aussitôt le dibromure formé et on le lave à la ligroïne. Le rendement est de 70 o/o.

Le dibromure est purifié par des cristallisations dans le mélange benzène-ligroïne.

Analyse. — Dosage de brome :

Poids de substance	AgBr	Br o/o
0,4620	0,5154	47,48
0,5116	0,5716	47,54
Calculé pour C ¹¹ H ¹² O ² Br ²		47,61

Le dibromure fond au bloc Maquenne à 131°-132° avec décomposition. Il est très soluble dans le chloroforme, le benzène, l'acétate d'éthyle ; l'alcool paraît le transformer. Je n'ai pas réussi à l'obtenir complètement incolore. Le dibromure conserve une légère teinte rose due à la présence de traces de produits colorés difficiles à éliminer. Bien que conservé en tube scellé il paraît se décomposer lentement et prend peu à peu une teinte violette.

b) *Technique de préparation de l'isomère A.* — L'isomère A a été préparé soit à partir du dibromure, soit en partant directement de la cétone éthylénique sans isolement du dibromure. C'est le second procédé qui paraît être le plus avantageux. Dès que l'on a achevé l'addition de brome, on ajoute une solution de pipéridine dans l'éther absolu, en continuant à refroidir. La solution devient jaune orangé et une abondante précipitation de bromhydrate de pipéridine se produit. Après dix minutes de contact environ on lave à l'eau puis on agite avec un excès de SO⁴H² à 20 o/o. Le composé pipéridiné intermédiaire s'hydrolyse ; le méthylanisylglyoxal formé est extrait de la solution éthérée par épuisement avec de la soude aqueuse à 10 o/o. Par neutralisation de la solution alcaline avec de l'acide sulfurique étendu et en refroidissant, l'isomère A précipite cristallisé. Voici, comme exemple,

les quantités mises en œuvre dans une opération : 9 g. 8 d'ansalacétone (1 molécule) dans 50 cm³ d'éther absolu, 8 g. 5 de brome (2 atomes) dans 50 cm³ d'éther absolu. Puis on ajoute 19 g. de pipéridine (4 molécules) dans 50 cm³ d'éther absolu. On obtient finalement 4 g. d'isomère A, soit un rendement de 37 o/o à partir de l'ansalacétone initiale⁽¹⁾.

L'isomère A est purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Analyse :

o g. 3437 substance : o g. 8632 CO² ; o g. 1962 H²O.

o g. 2666 substance : o g. 6713 CO² ; o g. 1532 H²O.

C¹¹H¹²O³ calculé : C 68,75 ; H 6,24 ; trouvé : C 68,49 ; H 6,38 —
C 68,66 ; H 6,43.

Cryoscopie :

Acide acétique	Substance	Abaissement de température	Poids moléculaire
62 g. 26	o g. 8113	0°268	189
64 g. 04	o g. 8225	0°260	192
	Calculé pour C ¹¹ H ¹² O ³ .	. . .	192

c) *Propriétés physiques.* — L'isomère A est un composé incolore ; il se présente en cristaux massifs assez courts, assez peu solubles à froid dans les dissolvants usuels. Au tube capillaire et en chauffant au bain d'acide sulfurique, les cristaux fondent à 116°-118° ; au bloc Maquenne la fusion instantanée a lieu à 120°. L'isomère A peut être distillé dans le vide sans modification importante. Sous 13 mm. de pression, par exemple, il distille à 174°-178° sous forme d'une huile jaune qui cristallise spontanément dès que les vapeurs commencent à se condenser dans le tube latéral du ballon à distiller. On observe toutefois un léger abaissement (5° environ) du point de fusion de l'isomère A recueilli à la distillation.

(1) Une partie importante du dibromure d'ansalacétone (40 o/o environ) se transforme en un composé dipipéridiné que nous étudierons plus loin.

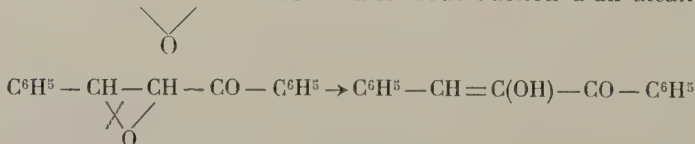
d) *Essais d'obtention de l'isomère B.* — J'ai essayé d'isomériser la forme A par les procédés suivants :

- 1° Distillation à pression atmosphérique.
- 2° Chauffage à 200° pendant 20 minutes à pression atmosphérique.
- 3° Chauffage prolongé à 200° dans le vide.
- 4° Distillation en présence d'une trace de CO^3Na^2 .
- 5° Chauffage en présence d'un solvant (acide acétique).
- 6° Action prolongée d'un solvant à froid (acide acétique).

Au cours de tous ces essais on voit apparaître une coloration jaune intense, due vraisemblablement à une isomérisation partielle en forme B. Dans aucun cas cependant il ne m'a été possible jusqu'ici d'isoler cette forme, soit que l'état d'équilibre qui prend naissance entre les isomères A et B soit trop peu déplacé vers l'isomère B, ce qui rend la séparation difficile, soit que la forme B s'isomérise trop rapidement en forme A dès que cessent les conditions expérimentales mises en jeu.

C. — Les deux formes tautomériques du phénylbenzylglyoxal $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ (1)

Le phénylbenzylglyoxal $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ a déjà fait l'objet de recherches approfondies. Il fut obtenu tout d'abord par Widman (2) puis par son collaborateur Jörlander (3) en isomérisant le benzoylphényloxydoéthane $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ sous l'action d'un alcali



(1) HENRI MOUREU, *C. R.*, 188, p. 504 (1929).

(2) WIDMAN, *Ber.*, 49, p. 484 (1916).

(3) JÖRLANDER, *Ber.*, 50, p. 415 (1917).

ou



Jörlander reconnut les propriétés tautomériques du phénylbenzylglyoxal; il décrivit l'isomère A et fit à son sujet quelques observations fort intéressantes.

Nous avons, M. Ch. Dufraisse et moi-même, observé le phénomène au cours de nos recherches sur les dicétones α et nous en avons entrepris l'étude ⁽¹⁾. L'isomère A fut préparé par une voie différente et un point nouveau important concernant sa tautomérie fut établi : l'isomère A se présente sous deux formes cristallines polymorphes qui, toutes les deux, s'isomérisent sous l'influence de la chaleur et conduisent à une même forme nouvelle, fortement colorée en jaune et liquide à température ordinaire. Mais nous n'avions pas établi la constitution exacte de cette huile, j'en ai donc repris l'étude complète.

Il résulte de mes expériences que ce composé liquide est en réalité constitué par un mélange de deux formes tautomériques cristallisées toutes les deux : l'une d'elles est l'isomère A anciennement connu; l'autre est un isomère nouveau (isomère B), que j'ai isolé à l'état de pureté.

a) *Préparation des isomères A et B.* — L'isomère A a été préparé soit par action de la pipéridine sur le bromure de benzalacétophénone ⁽²⁾ $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHBr} - \text{CHBr} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$, soit par isomérisation du benzoylphényloxydoéthane ⁽³⁾ $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$. Cette seconde méthode est



⁽¹⁾ CH. DUFRAISSE et H. MOUREU, *Bull. Soc. Chim.* (4), 41, p. 1607 (1927).

⁽²⁾ CHARLES DUFRAISSE et HENRI MOUREU, *Bull. Soc. Chim.* (4), 41, p. 1378 (1927).

⁽³⁾ JÖRLANDER, *Ber.*, 50, p. 415 (1917). Le benzoylphényloxydoéthane était lui-même préparé par l'excellente méthode de WEITZ et SCHEFFER, *Ber.*, 54, p. 2338 (1921).

particulièrement avantageuse dans le cas du phénylbenzylglyoxal.

J'ai obtenu la forme B après isomérisation de la forme A sous l'influence de la chaleur. Voici comment il convient d'opérer.

L'isomère A est soumis à une distillation lente dans le vide ; à 149° - 151° sous une pression de 1 mm., distille une huile jaune, d'aspect homogène, que l'on recueille ; elle possède un indice de réfraction $n_{19,5}^D = 1,5889$. Le distillat est constitué par un mélange d'isomères A et B et la proportion d'isomère A dans cette huile n'est plus que de 10 o/o environ.

Il n'est pas possible de séparer l'isomère B par distillation fractionnée ; si l'on distille à nouveau, la forme B contenue dans le mélange s'isomérisé à son tour et l'on constate, par l'élévation de l'indice de réfraction du distillat recueilli ($n_{19,5}^D = 1,6050$) un enrichissement du produit en isomère A. D'ailleurs l'huile ainsi obtenue n'est plus homogène et présente des stries dans la masse.

J'ai reconnu par contre que la concentration en isomère B dans l'huile obtenue après une seule distillation de l'isomère A était suffisante pour permettre une séparation par cristallisation fractionnée. Si l'on refroidit énergiquement, l'isomère B cristallise seul. On le sépare de l'huile qui baigne les cristaux, puis on poursuit la purification par des cristallisations dans de petites quantités d'alcool méthylique. Le rendement en isomère B à partir de l'isomère A initial est de 80 o/o environ.

Analyse :

0 g. 2065 substance ; 0 g. 6087 CO_2 ; 0 g. 1033 H_2O .

$\text{C}^{13}\text{H}^{12}\text{O}_2$ calculé : C 80,32 ; H 5,39 ; trouvé : C 80,39 ; H 5,59.

Dans l'eau mère de cristallisation de l'isomère B on recueille une petite quantité d'isomère A que l'on caractérise par son point de fusion et sa forme cristalline.

b) *Propriétés physiques des isomères A et B.* — L'isomère B fond au tube capillaire à 35°-36°. Il se présente en longues aiguilles jaune-citron, conservant cette coloration même après des cristallisations répétées dans l'alcool méthylique. Il est très soluble dans les dissolvants usuels. L'indice de réfraction a été déterminé à l'état de surfusion. Dans ce but un échantillon d'isomère B a été fondu dans un tube en quartz (dans le chapitre II nous montrerons en effet l'action isomérisante du verre) puis refroidi doucement; l'indice de réfraction a été pris au réfractomètre d'Abbe; il convient d'éliminer tout germe cristallin susceptible d'entraîner la cristallisation du produit en surfusion, en stérilisant à l'éther les prismes du réfractomètre.

L'indice de réfraction est $n_{20}^D = 1,5814$.

Rappelons d'autre part que l'isomère A ⁽¹⁾ se présente en cristaux massifs présentant une très légère teinte jaunâtre, dont le point de fusion instantané est de 90° (bloc Maquenne).

Cryoscopie de l'isomère A :

Acide acétique	Substance	Abaissement de température	Poids moléculaire
63 g. 0	0 g. 9618	0°271	219
64 g. 47	0 g. 9896	0°264	226
	C ¹⁵ H ¹² O ² calculé		224

J'ai déterminé l'indice de réfraction de l'isomère A par le procédé dont j'ai indiqué le principe à propos du méthylbenzylglyoxal. Les isomères A et B étant tous deux solides à la température ordinaire, le mélange est obtenu par fusion dans un tube en quartz; puis on prend l'indice de réfraction du mélange en surfusion, après refroidissement du mélange. Toutes les mesures ont été effectuées avec un réfractomètre d'Abbe et ramenées à la température de 20°. Les valeurs des indices de réfraction n correspondant à une concentration x

(1) Il s'agit ici uniquement de la forme polymorphique stable.

en isomère A dans les mélanges d'isomères A et B sont consignés dans le tableau suivant (1^{re} et 2^e colonnes).

Concentration réelle (x) en isomère A	Indice de réfraction mesuré (n)	Indice de réfraction calculé par l'équation II	Ecart observé pour les indices de réfraction	Concentration en isomère A déduite de la mesure de l'indice de réfraction	Ecart observé pour les concentrations
0 o/o	1,5814	1,5814	0	0	0
3,3	1,5849	1,5845	+ 0,0004	3,7	— 0,4
9,7	1,5910	1,5904	+ 0,0006	10,3	— 0,6
18,95	1,5995	1,5990	+ 0,0005	19,4	— 0,45
23,34	1,6034	1,6031	+ 0,0003	23,6	— 0,26
29,6	1,6090	1,6090	0	29,6	0
34,7	1,6132	1,6137	— 0,0005	34,1	+ 0,6

Transcrite sur le graphique (fig. 2), cette variation peut être représentée d'une manière satisfaisante par une droite d'équation :

$$n = 0,000932 x + 1,5814 \text{ (II)}$$

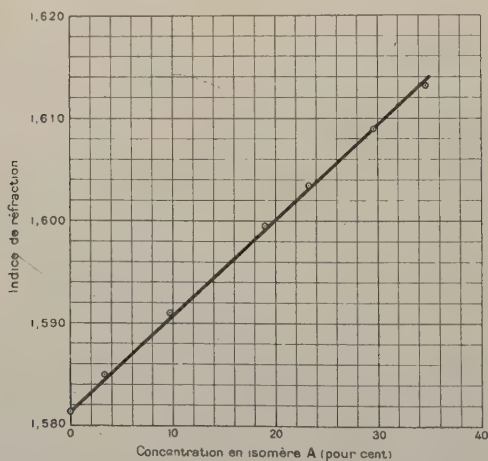


Fig. 2. — Variation de la concentration en isomère A en fonction de l'indice de réfraction (Phénylbenzylglyoxal).

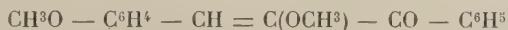
En donnant à x la valeur 100 dans cette équation nous obtiendrons donc une valeur suffisamment approchée de l'indice de réfraction de l'isomère A, soit :

$$n_{20}^D = 1,674.$$

Les deux formes tautomériques du phénylanisylglyoxal



Une première forme tautomérique du phénylanisylglyoxal (je la désignerai par le symbole $\text{A}\alpha$) vient d'être récemment isolée. Deux voies différentes ont conduit à ce composé : la première met en jeu le dérivé α -méthoxylé



de l'anisalacétophénone (T. Malkin et Robinson ⁽²⁾); la seconde utilise le dérivé α -pipéridiné de cette même cétone éthylénique $\text{CH}^3\text{O} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} = \text{C}(\text{NC}^5\text{H}^{10}) - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ (Ch. Dufraisse et H. Moureu ⁽³⁾).

J'ai repris entièrement l'étude des propriétés tautomériques du phénylanisylglyoxal; elles sont analogues à celles du phénylbenzylglyoxal; j'ai obtenu notamment une forme $\text{A}\beta$, qui constitue une forme de polymorphisme de l'isomère $\text{A}\alpha$; j'ai isolé en outre une seconde forme tautomérique pure (isomère B) en isomérisant la forme $\text{A}\alpha$ sous l'action de la chaleur.

a) *Préparation des isomères.* — 1° **La forme $\text{A}\alpha$.** J'ai utilisé deux méthodes différentes.

La première méthode met en œuvre l'action de la pipéridine sur le dibromure de benzalacétophénone. J'ai repro-

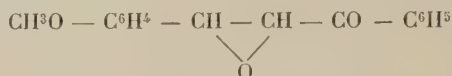
(1) HENRI MOUREU, *C. R.*, 188, p. 504 (1929).

(2) *Chem. Soc.* 127, p. 374 (1925).

(3) *Bull. Soc. Chim.* (4), 41, p. 1374 (1927).

duit la technique qui fut précédemment décrite en collaboration avec M. Ch. Dufraisse ⁽¹⁾ sans qu'il soit besoin d'y apporter de modification; le rendement en forme A α est de 65 o/o.

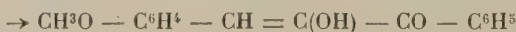
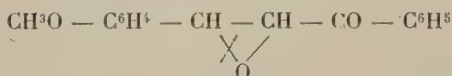
La seconde méthode consiste à isomériser l'anisylbenzoyloxydoéthane ⁽²⁾.



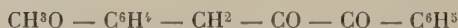
Voici la technique suivie :

On dissout à chaud 10 g. d'oxyde d'éthylène dans 50 cm³ d'alcool ordinaire; après avoir laissé refroidir un instant, on ajoute d'un coup une solution de 5 g. de potasse solide dans un peu d'eau.

La transformation qui a lieu :



ou



dégage une importante quantité de chaleur et la solution primitivement incolore prend une teinte rouge intense. Au bout de 30 à 40 secondes on verse rapidement dans un demi-litre d'eau acidulée de manière à obtenir la neutralisation. L'isomère A α précipite sous forme de gouttelettes huileuses qui cristallisent en quelques minutes. Le rendement en produit brut dépasse 90 o/o. On purifie l'isomère A α par cristallisation dans l'alcool méthylique. Il fond au bloc Maquenne à 70°.

⁽¹⁾ CH. DUFRAISSE et H. MOUREU, *Bull. Soc. Chim.* (4), 41, p. 1378 (1927).

⁽²⁾ Ce composé est lui-même préparé par action de l'eau oxygénée sur l'anisalacétophénone; WEITZ et SCHEFFER, *Ber.*, 54, p. 2339 (1921).

2° **La forme $A\beta$.** Par chauffage lent au voisinage de son point de fusion, la forme $A\alpha$ se transforme en forme $A\beta$ qui cristallise spontanément. Le phénomène est observable dans un intervalle de température s'étendant entre 68° et 75° environ. Au-dessus de 75°, le phénomène cesse car la nouvelle forme fond elle-même à 82°.

On réalise la même transformation en amorçant par des cristaux de la forme $A\beta$ une solution saturée de la forme $A\alpha$. Voici une manière pratique d'opérer : on dissout la forme $A\alpha$ à l'ébullition dans l'alcool et on stérilise les parois du récipient utilisé par l'intermédiaire des vapeurs du solvant lui-même. Puis on verse rapidement la solution dans une capsule refroidie, préalablement stérilisée à l'éther et sur les parois de laquelle on a placé des amorces pures de la forme $A\beta$. Dans ces conditions la forme $A\beta$ cristallise seule.

En l'absence de toute amorce cristalline, c'est la forme $A\alpha$ qui manifeste le plus de tendance à cristalliser spontanément : c'est ainsi qu'une même solution faite avec la forme $A\alpha$ conduit soit à la forme $A\beta$ par amorçage, soit à la forme $A\alpha$ par cristallisation spontanée. Ces observations suffisent à montrer les relations de polymorphisme qui existent entre les formes $A\alpha$ et $A\beta$.

Il paraît y avoir une différence de teinte assez sensible entre les formes $A\beta$ et $A\alpha$, et, fait assez curieux, la forme qui fond le plus haut ($A\beta$) manifeste la plus forte coloration. C'est le phénomène inverse que l'on observe généralement.

3° **L'isomère B.** Par distillation dans le vide, l'isomère $A\alpha$ subit une transformation très différente de la précédente : elle conduit à un composé liquide, fortement coloré en jaune que j'avais obtenu précédemment et décrit en collaboration avec M. Ch. Dufraisse (1).

(1) CH. DUFRAISSE et HENRI MOUREU, *Bull. Soc. Chim.* (4), 41, p. 1620 (1927).

J'ai reconnu que cette huile était constituée par un mélange d'isomères : j'en ai extrait en particulier un isomère nouveau (B), cristallisable, que j'ai obtenu à l'état de pureté.

Suivant la manière dont est conduite la distillation on obtient des huiles plus ou moins riches en isomère B, et il est exceptionnel dans des opérations consécutives d'obtenir un même point d'ébullition du liquide qui a distillé, et un même indice de réfraction du distillat que l'on a recueilli. La nature du verre du récipient utilisé, la durée du chauffage, et la vitesse de la distillation semblent avoir une influence notable sur la composition du mélange résultant. On verra en effet par le tableau ci-dessous les résultats très différents qui peuvent être obtenus, bien que l'on se soit placé au cours des diverses opérations dans des conditions expérimentales en apparence comparables.

Pression en mm.	Température d'ébullition	Poids d'isomère A α mis en jeu	Indice de réfraction (à 20°) du mélange recueilli	Concentration approximative en isomère B déduite de l'indice de réfraction (voir le graphique p. 31)
0,5 environ	174-178	9 g. 5	1,6010	84 o/o
1 »	177-180	10	1,5950	89
1 »	185-190	10	1,6030	82
2 »	178-180	6	1,5901	93
9 »	209-211	7	1,5882	94

En opérant sous un vide moins poussé, il semble que le mélange acquière une teneur plus élevée en isomère B, ainsi qu'en témoigne l'indice de réfraction plus faible du produit obtenu. On est toutefois limité dans le choix de la pression par l'altération que subissent les isomères pendant la durée du chauffage ; elle entraîne une baisse rapide de rendement à la distillation lorsque la température d'ébullition est trop élevée.

Aussi, le procédé le meilleur pour obtenir une huile riche en isomère B paraît être d'opérer sur une quantité de produit ne dépassant pas 10 gr. et de distiller assez vite sous un vide de l'ordre du millimètre.

Guidé par les résultats acquis au cours de l'étude du phénylbenzylglyoxal, j'ai essayé d'isoler l'isomère B du phénylanisylglyoxal par cristallisation fractionnée. Mais la difficulté que l'on rencontre ici est d'obtenir le premier germe cristallin. Un certain nombre d'essais infructueux ont été effectués en refroidissant le mélange d'isomères, suivant des temps variables, dans la glace fondante, au mélange glace-sel, au mélange neige carbonique-acétone. Nous avons finalement obtenu les premières amorces d'isomère B en abandonnant un échantillon d'huile résultant de l'isomérisation de $A\alpha$, pendant une nuit, dans un mélange neige carbonique-acétone que l'on laissait se réchauffer lentement dans un vase de Dewar. Le produit partiellement cristallisé était souillé d'une importante quantité d'huile incristallisable et fondait vers $+ 14^{\circ}$. La purification fut effectuée par des cristallisations à basse température ⁽¹⁾ dans de petites quantités d'alcool méthylique. J'ai pu ainsi élever de 10° le point de fusion et obtenir l'isomère B rigoureusement pur.

Ce produit présente la composition centésimale du phénylanisylglyoxal.

Analyse : 0 g. 2729 substance : 0 g. 7553 CO_2 ; 0 g. 1346 H_2O .

$\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^3$ calculé : C 75,56 — H 5,55 ; trouvé : C 75,48 — H 5,52.

Dans les eaux-mères de purification de l'isomère B, j'ai isolé et caractérisé l'isomère $A\alpha$ second constituant du mélange liquide initial.

b) *Propriétés physiques*. — L'isomère B cristallise en aiguilles fortement colorées en jaune-citron : il fond au tube capillaire à 23° - 24° . Il est intéressant de remarquer à ce pro-

(1) On opérait au dehors par une journée froide d'hiver.

pos que les points de fusion des isomères A et B manifestent entre eux une différence voisine de 50° pour les diverses dicétones α étudiées ⁽¹⁾ (52° pour le méthylbenzylglyoxal, 54° pour le phénylbenzylglyoxal, 46° pour le phénylanisylglyoxal). Si l'analogie se poursuit chez le méthylanisylglyoxal dont la forme A ($F = 120^{\circ}$) seule a pu être jusqu'ici isolée, l'isomère B devrait présenter un point de fusion exceptionnellement élevé, voisin de 70° .

A l'état liquide, après fusion dans un tube en quartz et refroidissement lent, l'isomère B du phénylanisylglyoxal présente l'indice de réfraction :

$$n_{46}^D = 1,5828; n_{20,5}^D = 1,5805 \quad \text{d'où} : \frac{\Delta n}{\Delta t} = -0,0005.$$

J'ai également déterminé comme précédemment l'indice de réfraction de la forme tautomérique A ⁽²⁾ (à l'état fondu). Les déterminations ont porté sur la forme $A\alpha$. Les résultats des mesures sont consignés dans le tableau suivant, et représentés graphiquement sur la figure 3.

Concentration réelle (x) en isomère A	Indice de réfraction (n) mesuré (à 20°)	Indice de réfraction calculé à l'aide de l'équation III	Ecart observé entre les indices de réfraction	Concentration en isomère A déduite de l'indice de réfraction du mélange	Ecart observé pour les concentrations
0 o/o	1,5808	1,5808	0	0	0
18,32	1,6032	1,6039	- 0,0007	17,7	+ 0,6
23,17	1,6106	1,6101	+ 0,0005	23,5	- 0,33
29,56	1,6187	1,6182	+ 0,0005	29,9	- 0,34
36,21	1,6266	1,6266	0	36,2	0

⁽¹⁾ Pour les isomères A présentant des formes de polymorphisme, c'est la forme stable ($A\alpha$) que j'ai prise comme terme de comparaison.

⁽²⁾ Les formes $A\alpha$ et $A\beta$ constituant un seul tautomère, nous le désignerons désormais par la lettre A.

On peut les représenter analytiquement d'une manière convenable par l'équation :

$$n = 0,001265 x + 1,5808 \text{ (III).}$$

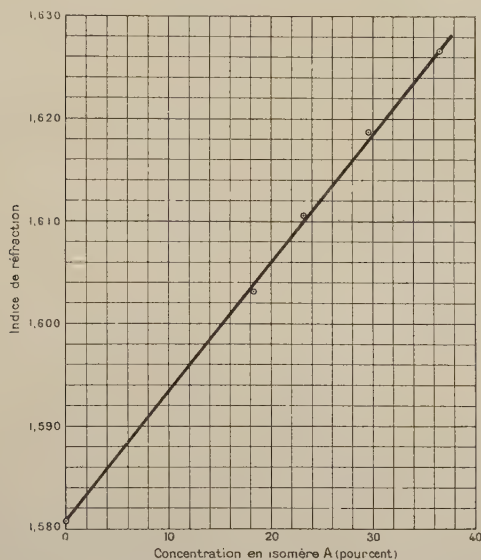


Fig. 3. — Variation de la concentration en isomère A en fonction de l'indice de réfraction (Phénylanisylglyoxal).

Nous obtiendrons une valeur approchée de l'indice de réfraction de l'isomère A fondu en extrapolant jusqu'à la valeur $x = 100$. Il vient :

$$n = 0,1265 + 1,5808$$

d'où :

$$n_{20}^D = 1,707.$$

E. — Les composés dipipéridinés.

On a vu à l'occasion de l'étude de chacune des dicétones α précédentes, que la transformation indirecte d'une cétone α - β -éthylénique $R - CH = CH - CO - R'$ en dicétone α

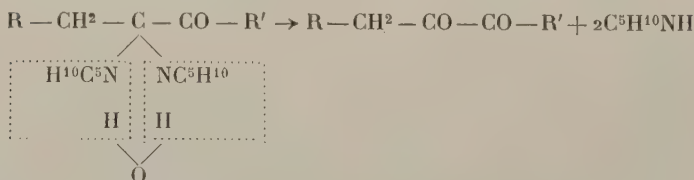
$R - CH^2 - CO - CO - R'$, utilisant successivement l'action du brome, de la pipéridine, puis d'un acide, n'était pas quantitative. Le rendement en dicétone α varie d'une cétone éthylénique à l'autre et, pour certains termes, peut même être assez faible (37 o/o, par exemple, pour la préparation du méthylanisylglyoxal $CH^3O - C^6H^4 - CH^2 - CO - CO - CH^3$). Il importait donc de rechercher d'où provenait ce déficit.

J'ai reconnu qu'à côté du composé pipéridiné intermédiaire, hydrolysable à froid, et générateur de la dicétone α , se forme toujours, en quantité variable suivant la cétone α - β éthylénique mise en œuvre, un second composé : il est basique, mais assez stable (en solution acide étendue et froide) pour échapper à l'hydrolyse. Il précipite à l'état cristallin par neutralisation de la solution acide utilisée dans le dernier stade de la transformation.

L'analyse montre que ces composés possèdent deux résidus pipéridinés NC^5H^{10} ⁽¹⁾.

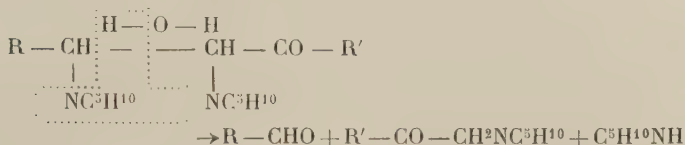
Deux formules de constitution vont être envisagées plus loin. On pouvait espérer choisir entre elles en soumettant ces composés dipipéridinés aux agents d'hydrolyse et en déterminant la nature des produits qui en résultent.

D'après la première formule, le composé dipipéridiné devrait s'hydrolyser avec formation de dicétone α . Voici un schéma simplifié de la réaction :



(1) De tels composés ont déjà été décrits par CH. DUFRAISSE et H. MOUREU et obtenus dans des conditions analogues. Leur mode de formation, en particulier, a déjà été longuement discuté. Je n'y reviendrai donc pas. Voir à ce sujet CH. DUFRAISSE et HENRI MOUREU, *Bull. Soc. Chim.* (4), p. 457 et 850 (1927).

La seconde formule permet de prévoir une coupure de la molécule,



et la formation d'un aldéhyde et d'une aminocétone.

En fait, chauffés en présence d'un acide étendu, tous les composés étudiés donnent simultanément, quoique dans des proportions fort différentes les deux réactions d'hydrolyse et de scission. Il n'est donc pas possible, sans de nouvelles expériences que je n'ai point entreprises (car elles m'auraient trop écarté de l'objet actuel de mes recherches) d'affecter à ces composés dipipéridinés une formule de constitution plutôt qu'une autre.

Parmi les composés dipipéridinés obtenus, ceux qui se forment en quantité la plus importante dans la réaction de la pipéridine sur le dibromure de la cétone α - β éthylénique correspondante sont aussi ceux pour lesquels la réaction d'hydrolyse avec formation de dicétone α est la plus notable. Il est donc possible en traitant à leur tour ces composés dipipéridinés, de récupérer une certaine quantité de dicétone α , ce qui, par suite, augmentera le rendement total de leur préparation.

Dipipéridinobenzylacétone



ou



Il se forme avec un rendement de 35 o/o dans l'action de la pipéridine sur le dibromure de benzalacétone

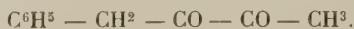


On le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Analyse :

Substance	Volume d'azote	Pression	Azote o/o
0,2980	23 cm ³ 9 à 20°	744 mm. 8 à 21°	8,91
0,2842	22 cm ³ 3 à 19°	761 mm. 4 à 21°	8,96
Calculé pour C ²⁰ H ³⁰ ON ² .			8,91

Il se présente en cristaux incolores fondant au tube capillaire à 120°-121°. Il est soluble à froid dans les acides étendus. La solution sulfurique s'hydrolyse lentement et conduit en particulier à l'isomère A du méthylbenzylglyoxal



A chaud l'hydrolyse est très rapide. Le rendement en dicétone α pure est de 35 o/o environ.

Dipipéridinoanisylacétone

ou



On l'obtient avec un rendement de 45 o/o environ dans l'action de la pipéridine sur le dibromure d'anisalacétone $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4 - \text{CHBr} - \text{CHBr} - \text{CO} - \text{CH}^3$. On le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Analyse :

Substance	Volume d'azote	Pression	Azote o/o
0 g. 2745	19 cm ³ 7 à 20°	766 mm. 8 à 21°	8,21
0 g. 3445	25 cm ³ 1 à 19°5	758 mm. 1 à 19°4	8,26
Calculé pour C ²¹ H ³² O ² N ² .			8,13

C'est un composé cristallisé incolore fondant au tube capillaire à 143°-144° et au bloc Maquenne à 149°-150°. Ses solutions acides s'hydrolysent lentement à froid et conduisent ainsi notamment au méthylanisylglyoxal



Par ébullition avec SO^4H^2 à 10 o/o l'hydrolyse est très rapide. J'ai isolé parmi les produits de la réaction de l'aldéhyde anisique $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4 - \text{CHO}$, de la pipéridinoacétone $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2\text{NC}^5\text{H}^{10}$ et du méthylanisylglyoxal $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^3$. Le rendement en dicétone α à partir du composé dipipéridiné initial est de 25 o/o.

Dipipéridinobenzylacétophénone



ou



Ce produit se forme avec un rendement de 20 o/o environ dans la réaction de la pipéridine sur le dibromure de benzalacétophénone $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHBr} - \text{CHBr} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$. Il est identique au composé obtenu la première fois par action de cette amine sur l' α -bromobenzalacétophénone



Rappelons que c'est un composé jaune fondant au bloc Maquenne à 174^0 ; chauffé avec SO^4H^2 étendu il conduit, à côté d'aldéhyde benzoïque, à l' ω -pipéridino-acétophénone



Il ne se fait ici, par contre, qu'une très petite quantité de phénylbenzylglyoxal $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ (2).

Dipipéridinoanisylacétophénone



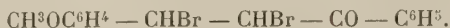
ou



(1) E. R. WATSON, *Chem. Soc.*, 85, p. 1322 (1904).

(2) CH. DUFRAISSE et HENRI MOUREU, *Bull. Soc. Chim.* (4), 41, pp. 460 et 471 (1927).

On l'obtient avec un rendement de 35 o/o environ par action de la pipéridine sur le dibromure d'ansalacétophénone



Ce composé semble s'altérer par chauffage avec les solvants usuels. Aussi l'a-t-on purifié par des lavages répétés à l'alcool.

Analyse :

Substance	Volume d'azote	Pression	Azote o/o
o g. 2774	16 cm ³ 8 à 19 ⁰	757 mm. 2 à 21 ⁰	6,88
o g. 3350	20 cm ³ 3 à 19 ⁰	754 mm. 8 à 21 ⁰	6,86
	Calculé pour C ²⁶ H ³⁴ O ² N ²		6,89

C'est un corps jaune fondant au bloc Maquenne à 139⁰-140⁰. Par ébullition avec de l'acide sulfurique à 20 o/o il y a coupure de la molécule et formation d'aldéhyde anisique et d' ω -pipéridinoacétophénone C⁶H⁵ — CO — CH² — NC⁵H¹⁰. Le rendement en aminocétone pure est de 60 o/o environ. On n'obtient au cours de cette réaction qu'une très petite quantité de phénylanisylglyoxal.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE L'ACTION DES AGENTS CATALYTIQUES SUR LA TRANSFORMATION RÉCIPROQUE DES FORMES TAUTOMÉRIQUES ⁽¹⁾

Les phénomènes de tautométrie sont essentiellement caractérisés par la facilité d'interconversion que présentent les formes diverses sous lesquelles peut exister une substance dite tautomérique.

Chez la plupart des composés tautomériques, la vitesse de la transformation réciproque est si grande que la séparation des individus distincts devient une opération très ardue, sinon irréalisable : tout facteur permettant la séparation de l'un d'eux entraîne le progrès de la transformation isomérique de l'autre et n'aboutit par suite qu'à l'obtention d'un seul isomère. Il est d'autres composés, par contre, où la transformation isomérique se trouve suffisamment ralentie, en se plaçant dans des conditions bien déterminées, pour que cette séparation soit possible. L'étude qui suit va montrer que les dicétones α appartiennent à cette catégorie privilégiée de substances. On peut, en effet, transformer, à volonté, les isomères A et B l'un dans l'autre ⁽²⁾ en mettant en œuvre quelques facteurs principaux dont je vais préciser plus loin l'influence propre : mais supprimons ces facteurs et la transformation isomérique cesse aussitôt.

⁽¹⁾ HENRI MOUREU, *C. R.*, 186, p. 380 (1928) ; *Trans. Faraday Soc.*, 24, p. 562 (1928).

⁽²⁾ La réversibilité de la transformation, au sens thermodynamique du mot, fait l'objet d'une étude spéciale (voir chapitre IV).

I. — LA RÉTROGRADATION DES FORMES B.

Abandonnées à elles-mêmes, les formes B subissent une isomérisation lente, progressive, en apparence spontanée et irréversible ; le phénomène ne cesse, et c'est là sa particularité, qu'après transformation intégrale de B en A ⁽¹⁾.

Enfermons un échantillon pur d'isomère B du méthylbenzylglyoxal, dans un tube scellé (afin d'éviter toute réaction parasite d'autoxydation), et abandonnons-le à lui-même, à la température ordinaire. L'huile jaune, sous laquelle il se présente dans ces conditions, ne manifeste pendant un certain temps aucune transformation apparente ; mais, au bout de quelques semaines, on voit apparaître au sein du liquide des cristaux incolores qui se développent peu à peu tandis que la quantité d'huile diminue progressivement. Laissons la transformation s'opérer jusqu'au bout : on recueille finalement une masse cristalline incolore, compacte, exempte d'huile ; elle est exclusivement constituée par l'isomère A.

Le même phénomène peut être observé sur les autres isomères B, même à l'état solide.

Afin d'étudier commodément le phénomène, j'ai opéré sur les isomères B surfondus en m'aidant, pour en suivre la marche, d'une constante physique, tel que l'indice de réfraction. Il existe entre les indices de réfraction des formes A et B une différence importante, et comme on l'a vu précédemment, c'est toujours l'isomère A qui présente la valeur la plus élevée. La rétrogradation doit donc se traduire par une montée progressive de l'indice de réfraction : c'est bien en effet ce que l'on observe.

Des nombreux essais que j'ai effectués il résulte, en première approximation, que cette transformation ne met en jeu

⁽¹⁾ J'emploie à dessein le mot de rétrogradation pour désigner ce phénomène parce qu'il fait image : les formes B étant généralement obtenues par isomérisation des formes A, le retour de B à A peut être donc considéré comme une rétrogradation.

que les isomères A et B. La méthode réfractométrique offre par conséquent la possibilité d'étudier quantitativement le phénomène. On peut, en effet, à l'aide des graphiques qui ont été donnés dans le premier chapitre, déduire à chaque instant la composition d'un mélange d'isomères A et B de la mesure de son indice de réfraction.

La rétrogradation, relativement lente à la température ordinaire (quelques mois), peut devenir extrêmement rapide sous diverses influences ; nous allons les étudier successivement.

A. — Influence de la lumière.

Ces expériences ont porté sur l'isomère B du méthylbenzylglyoxal $C^6H^5 - CH^2 - CO - CO - CH^3$.

Sous l'influence des rayons ultra-violets, il paraît y avoir réaction photochimique avec scission de la molécule : ainsi, un échantillon d'isomère B exposé à la lumière d'une lampe à vapeur de mercure dégageait au bout de quelques heures une odeur piquante d'acide acétique. La réaction ne se produisant pas dans le sens attendu, je n'ai pas poursuivi les essais.

La lumière solaire ne semble pas non plus avoir d'influence sur la rétrogradation.

Des expériences comparatives effectuées sur des échantillons d'isomère B d'indice de réfraction ⁽¹⁾ $n = 1,5195$ ont donné en effet les résultats suivants : le premier, scellé dans un tube en verre et abandonné à la température du laboratoire, à l'obscurité, présentait au bout de 44 jours un indice de réfraction $n = 1,5275$, correspondant à la formation de 7,7 o/o d'isomère A ; le second, exposé à la lumière du jour

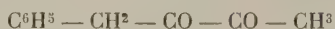
(1) Pour le méthylbenzylglyoxal, les indices de réfraction se rapportent à la raie D et à la température de 16°.

(on opérait sur une terrasse extérieure du laboratoire) présentait au bout du même temps un indice de réfraction $n = 1,5244$, correspondant à une transformation de 4,8 o/o seulement. On voit donc que la transformation la plus importante n'a pas lieu en faveur de l'échantillon qui a subi l'action de la lumière.

On peut alors se demander, puisque la lumière ne paraît pas agir, pourquoi l'évolution n'a pas été la même dans les deux cas. C'est qu'en réalité un second facteur, la température, est intervenu. L'un des échantillons, en effet, fut conservé dans le laboratoire où la température est généralement supérieure à 15°. Pour l'autre échantillon conservé en dehors du laboratoire, la température était notablement inférieure, les expériences ayant eu lieu durant les mois d'octobre et novembre. C'est à cette différence de température que doit être imputée, comme nous allons le voir, l'inégalité des transformations observées.

B. — Influence de la température.

La température a une influence importante sur la rétrogradation. Un échantillon de méthylbenzylglyoxal



d'indice de réfraction $n = 1,5188$, fut enfermé dans un tube scellé et abandonné en surfusion à une température de + 5°; 234 jours après, l'indice de réfraction était $n = 1,5204$; la rétrogradation n'a donc pas dépassé 0,5 o/o environ pendant près de 8 mois.

Par contre, un échantillon du même produit conservé au laboratoire avec les mêmes précautions, mais à une température généralement supérieure à 15°, présentait, au bout du même temps, un indice de réfraction $n = 1,5661$, ce qui représente une transformation de 43,5 o/o environ : c'est

bien une isomérisation en forme A qui a eu lieu, car le liquide amorcé par quelques cristaux d'isomère A se mit aussitôt à cristalliser abondamment.

Un chauffage d'une heure, à la température de 100° , suffit pour produire le même degré de transformation. Le tableau ci-contre et le graphique porté sur la figure 4 montrent la marche de la transformation.

Méthylbenzylglyoxal (B) à 100° (fig. 4).

Durée de chauffage	Indice de réfraction (n) à 16°	Concentration en isomère A déduite de n
0	1,5185	0 (Isomère B pur)
15 minutes	1,5292	9,3 o/o
22 »	1,5342	13,9
28 »	1,5383	17,7
35 »	1,5428	21,9
40 »	1,5465	25,4
45 »	1,5503	28,9
50 »	1,5541	32,4
56 »	1,5589	36,8
61 »	1,5628	40,5
67 »	1,5672	44,5

On observe des transformations analogues avec le phénylbenzylglyoxal $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ et le phénylanisylglyoxal $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$. On trouvera plus loin (p. 42) les résultats obtenus à 100° pour ces deux composés.

A la fin de chacune de ces 3 isomérisations, la formation d'isomère A a été vérifiée par une épreuve d'amorçage.

La vitesse d'isomérisation des formes B, lente à froid, augmente donc très rapidement dès que l'on élève la température. Nous pouvons rendre compte maintenant du fait suivant, observé à maintes reprises pour le méthylbenzylglyoxal, et auquel nous n'avions pas apporté pendant longtemps d'explication définitive.

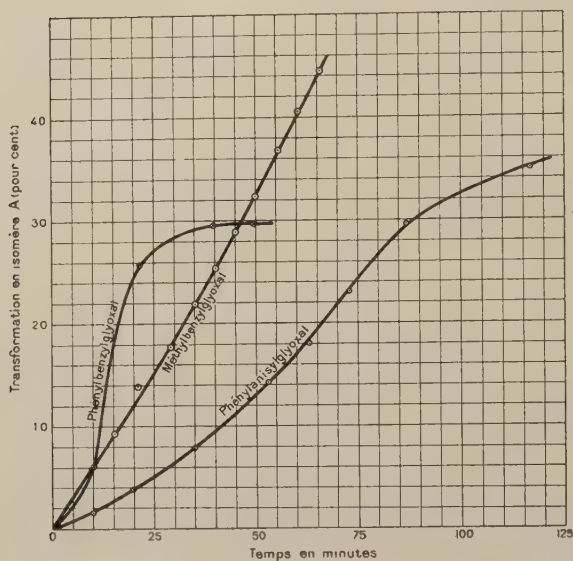


Fig. 4. — Rétrogradation des isomères B à la température de 100°.

Phénylbenzylglyoxal (B) à 100° (fig. 4).

Durée de chauffage	Indice de réfraction (<i>n</i>) à 20°	Concentration en isomère A déduite de <i>n</i>
0	1,5814	0 (isomère B pur)
10 minutes	1,5871	6,1 o/o
23 »	1,6054	25,8
39 »	1,6091	29,6

Phénylanisylglyoxal (B) à 100° (fig. 4).

Durée de chauffage	Indice de réfraction (<i>n</i>) à 20°	Concentration en isomère A déduite de <i>n</i>
0	1,5808	0 (isomère B pur)
10 »	1,5829	1,66 o/o
20 »	1,5856	3,8
35 »	1,5908	7,9
53 »	1,5989	14,3
63 »	1,6037	18,1
73 »	1,6101	23,1
87 »	1,6182	29,6
117 »	1,6251	35

Distillons un échantillon d'isomère B possédant toute garantie de pureté ; le produit passe à point fixe, mais il reste toujours au fond du ballon utilisé pour la distillation un résidu très appréciable qui cristallise spontanément : c'est de l'isomère A. Tout porte donc à croire que l'isomère B initial, présumé pur, contenait une certaine quantité d'isomère A que la distillation a permis d'éliminer. Il n'en est rien pourtant, car avant, comme après distillation, l'isomère B mis en œuvre présente la même valeur de l'indice de réfraction.

Voici l'explication très simple de ce qui se passe : pendant la durée du chauffage, la forme B s'isomérisé partiellement, mais étant plus volatile que la forme A, elle se sépare la première du mélange et distille seule. On recueille donc bien de l'isomère B pur ; tout se passe, en apparence, comme s'il y avait eu séparation véritable de deux isomères alors qu'il n'y a eu en réalité qu'isomérisation partielle de l'un d'eux.

C. — Influence des agents catalytiques.

Certaines tautomérisations imprévues observées au cours de l'étude des isomères faisaient pressentir que d'autres facteurs, dont le mode d'action comme la nature restaient à élucider, devaient eux aussi jouer un rôle prépondérant dans la rétrogradation des formes B.

Entre autres exemples de ces transformations anormales, je citerai le suivant, qui plus que tout autre peut-être, souligne l'extrême mobilité de ces isomères et, par suite, les difficultés auxquelles on peut se heurter dans leur étude.

Ayant isolé à l'état pur l'isomère B du méthylbenzylglyoxal $C^6H^5-CH^2-CO-CO-CH^3$, une partie du produit fut prélevée en vue d'en effectuer l'analyse. A cet effet, l'isomère B (il est, comme on l'a vu plus haut, liquide à la température ordinaire), fut introduit dans de petites

ampoules de verre que j'avais soufflées moi-même. Or au bout de quelques heures à peine, ces différents échantillons s'étaient transformés entièrement en isomère A, alors que le reste du produit de même provenance, conservé sans précautions spéciales, ne s'était nullement modifié. Cette isomérisation ne pouvait s'expliquer que par l'intervention fortuite d'un élément nouveau capable de catalyser la transformation. Mais rien dans cette simple observation ne permettait d'en prévoir *a priori* la nature.

J'ai observé de nombreuses transformations analogues au cours de la préparation elle-même de l'isomère B du méthylbenzylglyoxal : elles vont nous permettre d'apporter par la suite un éclaircissement à cette isomérisation inattendue.

J'avais remarqué en effet, à maintes reprises, que l'isomère B, lorsqu'il était incomplètement purifié, évoluait toujours rapidement vers l'isomère A ; si l'on n'y prenait garde, il y avait transformation complète en quelques jours, et parfois même en quelques heures à peine, alors que l'isomère B bien pur met, dans des conditions physiques analogues, plusieurs mois à rétrograder.

Ici encore, cette différence implique qu'il doit se former au cours de la préparation de l'isomère B un composé très actif, capable de catalyser la formation de l'isomère A aux dépens de celle de l'isomère B.

En fait, l'impureté la plus probable était l'un des dérivés pipéridinés dont provient le méthylbenzylglyoxal et dont une petite quantité pouvait avoir échappé à l'hydrolyse.

C'est bien elle qui détermine la transformation rapide de l'isomère B, comme on va le voir.

a) *Action des catalyseurs alcalins.* — 1° **Action catalytique de la dipipéridinoanisylacétone.** Un échantillon d'isomère B du méthylbenzylglyoxal ($E_b = 102^\circ\text{--}104^\circ$) fut distillé en présence d'une trace de dipipéridinoanisylacétone. Voici ce que l'on observe : la température d'ébullition monte

directement à 111^0 sous 9 mm. Entre 111^0 et 124^0 on recueille un liquide jaune intense dont une partie cristallise même dans le tube latéral du ballon à distiller. Quelques heures après toute trace d'huile a disparu : le produit que l'on recueille finalement n'est autre que l'isomère A. On a donc, à l'aide d'une trace de produit dipipéridiné, transformé intégralement l'isomère B en isomère A et en même temps reproduit artificiellement les phénomènes observés au cours des divers essais de préparation de l'isomère B.

2^o **Action catalytique des amines.** Les propriétés catalytiques qui viennent d'être décélées chez le dérivé dipipéridiné, s'étendent à d'autres composés alcalins et en particulier aux bases organiques.

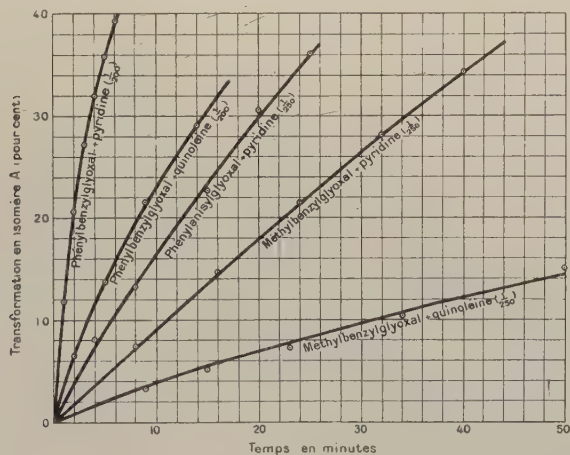


Fig. 5. — Influence des amines sur la rétrogradation des isomères B (On opère à la température du laboratoire).

Pour suivre le phénomène, il est commode d'opérer comme d'habitude sur l'isomère B surfondu. On observe dès le contact de l'amine avec l'isomère B une montée de l'indice de réfraction plus ou moins rapide suivant la nature et la concentration du catalyseur mis en œuvre. Les courbes por-

tées sur la figure 5 montrent l'allure générale du phénomène observé. Si l'on opère aux environs de la température ordinaire, l'isomère A formé se sépare spontanément en cristaux du mélange en évolution avant que l'on ait atteint l'état d'équilibre : l'isomérisation se poursuit donc et ne cesse qu'après transformation intégrale de l'isomère B en isomère A.

Il y a là, comme on le voit, et c'est l'un des résultats les plus saillants de ces recherches, un moyen pratique de passer *quantitativement* et *à volonté*, de la forme B à la forme A.

Le tableau ci-dessous donne une idée de l'activité respective de chacun des catalyseurs d'après la durée approximative de la transformation. Pour ne pas multiplier les essais j'ai opéré à une concentration voisine de 1/200^e ou de 1/250^e ; toutes les opérations ont été effectuées à la température du laboratoire et à la fin de chacune d'elles j'ai isolé et caractérisé l'isomère A résultant de la transformation.

De toutes les amines essayées, les plus actives, quel que soit l'isomère B mis en œuvre, sont la diéthylamine et la pipéridine : la transformation ne dure ici que quelques secondes, et, par sa rapidité, se prête à une expérience particulièrement saisissante ; leurs vapeurs seules suffisent d'ailleurs à opérer déjà l'isomérisation. On observe en outre un dégagement de chaleur (¹).

Une relation simple semble exister, à concentration égale du catalyseur, entre la vitesse de transformation et la basicité de l'amine ; les bases les plus fortes apparaissent en effet, d'après les résultats précédents, comme étant aussi les plus actives.

Seule la benzylamine, base aussi forte que la pipéridine ou la diéthylamine, ne se range pas, du point de vue de son

(¹) Nous décrirons dans le quatrième chapitre un procédé indirect permettant d'évaluer les échanges thermiques qui accompagnent cette transformation.

Catalyseur utilisé	Méthylbenzylglyoxal		Phénylbenzylglyoxal		Phénylanisylglyoxal	
	Concentration du catalyseur	Durée approximative de la transformation totale	Concentration du catalyseur	Durée approximative de la transformation totale	Concentration (u catalyseur	Durée approximative de la transfor- mation totale
Aniline.	1/200	1 mois (22 o/o)	—	—	—	—
Benzylamine. . . .	1/200	3 jours	—	—	—	—
Diéthylaniline. . .	1/200	7 heures	—	—	—	—
Quinoléine	1/200	2 heures	1/200	1 heure	—	—
Pyridine	1/200	45 minutes	1/200	20 minutes	1/250	1 heure
Diéthylamine. . . .	1/250	quelques secondes	—	—	—	—
Pipéridine.	1/250	quelques secondes	1/200	quelques secondes	1/250	moins d'une minute
Potasse.	1/1000	12 minutes	—	—	—	—

activité tautomérisante, à sa vraie place, c'est-à-dire à côté de ces deux amines, et la longueur de son activité (3 jours) est inattendue. Toutefois la transformation prend ici un aspect différent de ce qu'il est avec les autres amines. On observe en effet, dès l'addition de la benzylamine, l'apparition d'une coloration rouge prononcée : il est vraisemblable qu'il y a réaction chimique avec l'isomère B. De quelle nature est cette réaction, on ne saurait le dire, car le dérivé hypothétique qui se formerait doit être instable et n'a pu être isolé. On peut admettre toutefois qu'il est moins basique et par suite moins actif que la benzylamine mise en œuvre ⁽¹⁾, ce qui rendrait compte de l'anomalie observée.

3° Action catalytique du verre. Une question se posait alors, celle de déterminer si le processus de la rétrogradation observé sur les échantillons purs d'isomère B était spontané comme il le paraissait, ou bien si l'on ne devait pas incriminer l'intervention d'un élément présent dans toutes les transformations observées, en l'espèce le verre lui-même des récipients utilisés.

Il résulte des expériences effectuées à cet effet que c'est bien à l'alcalinité du verre que l'on doit attribuer la rétrogradation des isomères B : la preuve en est qu'en remplaçant les récipients en verre par des récipients en quartz on voit diminuer notablement d'intensité les transformations que l'on observait primitivement, et, pour certains isomères, elles cessent même pratiquement.

Voici quelques résultats très nets obtenus dans cet ordre d'idées.

Un échantillon pur d'isomère B du méthylbenzylglyoxal (d'indice de réfraction $n = 1,5188$) fut conservé au laboratoire dans une fiole en quartz ; huit mois après, l'indice de réfrac-

(1) Les composés dipipéridinés dont nous avons parlé précédemment sont en effet des catalyseurs beaucoup moins énergiques que la pipéridine qui sert à les préparer.

tion présentait la valeur $n = 1,5250$, correspondant à une isomérisation de 5,5 o/o environ. Or un échantillon analogue, conservé dans un tube de verre, avait subi une transformation de 43,5 o/o pendant le même temps.

Si l'on élève la température, les résultats obtenus sont peut-être plus probants encore. Le tableau ci-dessous résume les expériences effectuées à la température de 100° sur les différents isomères B.

Isomère B mis en jeu	Durée de chauffage à 100°	Transformation approximative en isomère A observée	
		dans le verre	dans le quartz
Méthylbenzylglyoxal. .	50 minutes	32 o/o	0,5 o/o
Phénylbenzylglyoxal. .	40 »	30	1
Phénylanisylglyoxal. .	70 »	23	12

On remarquera que pour le méthylbenzylglyoxal l'arrêt de l'isomérisation est à peu près complet. La transformation que nous avons évaluée à 0,5 o/o dans le quartz représente une variation de l'indice de réfraction inférieure à 7 unités de la quatrième décimale alors que dans le verre elle est de plus de 3 unités de la seconde décimale (l'indice de réfraction passe en gros de 1,519 à 1,554).

De même, pour le phénylbenzylglyoxal, l'indice de réfraction n'évolue que de 1,581 à 1,582 dans du quartz en 40 minutes alors que dans le même espace de temps sa valeur passe de 1,581 à 1,609 dans du verre.

Pour le phénylanisylglyoxal enfin, le ralentissement bien que beaucoup moins accentué que pour les isomères précédents est encore très notable ; on voit en effet que le remplacement du verre par du quartz réduit à peu près de moitié la vitesse de rétrogradation.

En ce qui concerne l'isomérisation très rapide de la forme B du méthylbenzylglyoxal qui fut observée après son introduction dans une ampoule de verre soufflée ⁽¹⁾, c'est ici encore dans l'alcalinité du verre utilisé que l'on doit rechercher une explication. Il est probable que la fusion du verre a entraîné une dévitrification partielle avec apparition sur les parois internes de l'ampoule de produits basiques qui ont accéléré la rétrogradation.

Ainsi, les transformations lentes en général à froid et parfois très rapides dès que l'on élève la température observées sur l'un ou l'autre isomère B sont en réalité toujours catalysées, le verre étant ici le catalyseur.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats de ceux obtenus dans l'étude de phénomènes de tautométrie analogues, tels que l'isomérisation céto-énolique des éthers β -cétoniques et des β -dicétones, et la mutarotation des sucres réducteurs.

Chez de telles substances, on retrouve d'une part la même sensibilité à l'action isomérisante des alcalis ⁽²⁾, et d'autre part on observe ici encore un arrêt des transformations isomériques si l'on a soin de supprimer l'intervention de tout agent alcalin, en particulier celle du verre ⁽³⁾.

Les résultats de mes expériences constituent donc une preuve nouvelle à l'appui de l'opinion de plus en plus admise que le processus des transformations isomériques n'est pas spontané ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ Voir p. 43.

⁽²⁾ Voir en particulier l'action de la pipéridine sur l'isomérisation de la forme céto-énolique de l'éther acétylacétique, RUMEAU, *Bull. Soc. Chim.* (4), 35, p. 762 (1924); RICE et SULLIVAN, *Am. Chem. Soc.*, 50, p. 3048 (1928); et sur la mutarotation du nitro-camphre, LOWRY et MAGSON, *Chem. Soc.*, 93, p. 107 (1908).

⁽³⁾ On peut, grâce à l'emploi du quartz, isoler par distillation les formes céto-énoliques de l'éther acétylacétique et de l'acétylacétone, K. A. MEYER et A. HOPFF, *Ber.*, 54, p. 579 (1921), et arrêter complètement la mutarotation d'un sucre, LOWRY et OWEN, *Proc. Roy. Soc.*, 119, p. 505 (1928).

⁽⁴⁾ Cette opinion a été émise en particulier par LOWRY, *Chem. Rev.*, 4, p. 231 (1927).

C'est là d'ailleurs un aspect particulier de l'idée plus générale que les substances rigoureusement pures doivent être incapables à réagir. L'intervention de substances auxiliaires, agissant catalytiquement, paraît être toujours nécessaire pour diminuer les résistances passives et permettre à la réaction de se produire.

b) *Action des catalyseurs acides.* — Les acides semblent être également des catalyseurs de la rétrogradation ; mais leur activité est incomparablement moins grande que celles des alcalis.

L'isomère B placé dans un tube en quartz était porté à une température déterminée en présence d'une quantité connue d'acide. On suivait la marche de la rétrogradation à la manière habituelle par des mesures d'indice de réfraction. Nous avons utilisé la forme B du méthylbenzylglyoxal dans cette étude, car c'est cet isomère qui subit, comme on l'a vu, la transformation la plus faible au contact du quartz seul.

Afin d'éliminer toute cause d'erreur supplémentaire due à une altération possible de l'isomère, nous n'avons fait porter nos mesures que sur des acides organiques. Voici les résultats obtenus.

Acide mis en jeu	Concentration de l'acide	Durée de chauffage	Transformation approximative observée
Acide acétique .	1/250	71 minutes	3,6 o/o
Acide oxalique .	1/250	69 »	1,4
Acide benzoïque .	1/250	68 »	3

Il n'est guère possible de déduire de ces mesures si l'acide oxalique a ou n'a pas d'action isomérisante, on voit en effet que la transformation est, dans ce cas, sensiblement de l'ordre de grandeur observé avec le quartz seul.

Par contre il apparaît plus nettement que l'acide acétique et l'acide benzoïque doivent avoir une action catalytique propre, bien que celle-ci reste très faible.

II. — L'ISOMÉRIISATION DES FORMES A

A. — Action catalytique du verre.

Rappelons tout d'abord que, par simple distillation dans le vide, les isomères A du phénylbenzylglyoxal et du phénylanisylglyoxal subissent une transformation profonde en forme B.

Ici encore, l'alcalinité du verre employé est la cause véritable du phénomène, car il cesse d'être observable dès que l'on utilise du quartz.

Chaudfons à une température de 100° , par exemple, un échantillon d'isomère A du phénylbenzylglyoxal dans un tube en verre (préalablement lavé avec de l'acide azotique fumant afin d'éliminer toute trace possible de catalyseur alcalin). On voit la masse fondue prendre aussitôt une coloration jaune intense. Après 38 minutes de chauffage à cette température et refroidissement rapide jusqu'à la température ordinaire, la cristallisation du produit ne s'amorce plus que très difficilement et très incomplètement par des cristaux d'isomère A ; l'huile présente un indice de réfraction $n_{20}^D = 1,611$ (alors que les indices de réfraction des isomères A et B du phénylbenzylglyoxal à cette température sont respectivement 1,674 et 1,5814). On en déduit que le mélange ne contient plus que 32 o/o d'isomère A. Cet isomère a donc subi dans ces conditions une transformation voisine de 70 o/o.

Traisons de la même manière un échantillon d'isomère A, mais en opérant dans un tube en quartz. La masse fondue et chauffée pendant 42 minutes à 100° , se colore très peu et, par refroidissement, le produit cristallise spontanément.

On retrouve l'isomère A initial inaltéré. La transformation n'est peut-être pas complètement arrêtée, mais on peut toutefois conclure que l'emploi du quartz la ralentit dans des proportions considérables.

L'isomérisation de la forme A du phénylanisylglyoxal par distillation dans le vide doit s'interpréter de la même manière.

L'isomère A du méthylbenzylglyoxal est beaucoup moins sensible à l'action catalytique du verre. C'est ainsi qu'on peut le distiller dans le vide, sans transformation apparente; rappelons qu'il bout à 134° sous une pression de 10 mm. Même après chauffage à 150° en tube scellé, dans le vide, l'isomère A cristallise spontanément; il faut noter pourtant l'apparition d'une petite quantité d'huile jaune colorant la masse, indice d'un début d'isomérisation.

Pourtant, en élevant suffisamment la température, on arrive à produire la transformation. Il suffit par exemple de distiller à la pression atmosphérique, on recueille alors à partir de l'isomère A une huile jaune distillant à 232° - 236° , d'indice de réfraction $n_{16}'' = 1,536$, elle contient 84 o/o environ d'isomère B.

Quant au méthylanisylglyoxal, la sensibilité de l'isomère A vis-à-vis du verre est si faible qu'elle n'a pas pu être mise en évidence. Même par distillation à la pression atmosphérique on n'observe pas d'isomérisation.

B. — Action catalytique des alcalis fixes.

Distillons dans le vide un échantillon d'isomère A du méthylbenzylglyoxal en présence d'une trace de carbonate de sodium; le liquide qui distille possède une forte coloration jaune, et passe vers 107° - 109° sous une pression de 10 mm., soit environ 25° plus bas qu'en l'absence de catalyseur. L'huile jaune recueillie possède un indice de réfraction voi-

sin de $n_{16}^D = 1,528$ et contient une proportion d'environ 92 o/o de forme B, isomère que j'ai caractérisée par amorçage à basse température avec des cristaux purs d'isomère B.

La même transformation a été effectuée en présence d'acétate de potassium ; par contre je n'ai observé aucune isomérisation avec la magnésie et le borate de sodium.

J'ai appliqué ces données au méthylanisylglyoxal, espérant par là-même isoler la forme B. L'isomérisation paraît avoir lieu, car, en présence d'une trace de CO^3Na^2 on voit apparaître à la distillation des vapeurs d'un jaune intense, caractéristique de l'isomère encore inconnu. Mais il y a surtout décomposition du produit dans ces conditions, ce qui ne permet pas d'atteindre ainsi le résultat escompté.

C. — Phénomène de l'abaissement apparent du point d'ébullition sous l'influence d'un catalyseur.

Au cours des essais d'isomérisation par la chaleur effectués sur l'isomère A du méthylbenzylglyoxal, j'ai observé à bien des reprises, avant d'en avoir déterminé la cause, un phénomène qu'il me paraît utile de décrire.

Ayant en effet distillé une série d'échantillons d'isomère A de puretés comparables (mêmes points de fusion), j'avais noté d'importantes différences dans leurs points d'ébullition respectifs : l'isomère A distillait tantôt à 134° sous 10 mm. de pression⁽¹⁾ (c'est sa température d'ébullition véritable) tantôt à une température notablement inférieure, la différence pouvant atteindre 15° à 20° environ.

J'ai cherché longtemps la cause de cette anomalie. Ayant effectué une série d'expériences systématiques pour la déter-

(1) Tous les essais comparatifs ont été effectués sous cette pression.

miner, j'ai reconnu finalement que la cause de l'abaissement du point d'ébullition résidait dans la présence fortuite, chez certains échantillons présumés purs, d'une trace d'une impureté alcaline *entraînable à la distillation*. Il suffit pour s'en rendre compte de purifier avec grand soin un échantillon d'isomère A, de le distiller dans le vide et de répéter ensuite la distillation sur un échantillon de même provenance auquel on a préalablement ajouté une trace d'un alcali de moyenne volatilité, la quinoléine par exemple : le point d'ébullition réel de l'isomère A se trouve, de ce fait, abaissé d'une vingtaine de degrés.

Ainsi, à première vue, une trace de catalyseur apparaît capable de modifier dans de notables proportions la tension de vapeur d'un composé défini comme l'isomère A. Ce n'est là, en réalité, qu'une apparence : en voici l'explication.

Pendant la période de chauffage, le catalyseur isomérisé progressivement la forme A en forme B ; dès que l'on atteint une température suffisante, la forme B, qui est la plus volatile (elle bout à 104° alors que la forme A bout à 134° sous le même vide), se sépare la première du mélange. Mais le catalyseur étant entraînable agit sur l'isomère B pendant la condensation et le transforme en isomère A par le processus de rétrogradation que j'ai précédemment décrit. Si le catalyseur est suffisamment actif, la rétrogradation de B est aussi rapide que l'isomérisation de A : c'est donc uniquement l'isomère A que l'on retrouve à la fin de l'opération, et l'abaissement de son point d'ébullition sera le seul indice des deux isomérisations inverses qui se sont produites pendant la distillation.

Il n'est pas sans intérêt de rapprocher ces expériences d'une catégorie de phénomènes qui durant ces dernières années a particulièrement intrigué les chimistes et les physiciens : les modifications profondes qu'apporte une dessiccation intense aux propriétés physiques des liquides, et spécialement à leur tension de vapeur et à leur point d'ébul-

lition⁽¹⁾. Pour expliquer ces phénomènes, on admet l'existence dans le liquide envisagé de différents états moléculaires : la présence d'eau catalyserait les passages d'un état à un autre, son absence les empêcherait⁽²⁾. On voit par suite que mes propres expériences peuvent fournir une image assez rapprochée d'une telle conception et de la réalité de ses conséquences.

(¹) BAKER, *Chem. Soc.*, 101, p. 2339 (1912); 121, p. 568 (1922); 123, p. 1223 (1923), etc..., voir aussi SMITS, LEWIS, MALI, etc...

(²) LEWIS, *Am. Chem. Soc.*, 45, p. 2836 (1923).

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA CONSTITUTION CHIMIQUE DES FORMES TAUTOMÉRIQUES ⁽¹⁾

I. — LES DIVERSES CONSTITUTIONS ISOMÉRIQUES ENVISAGÉES

A. — Les formes **A** et **B** sont isomériques.

Les différences entre les formes **A** et **B** auraient pu être dues à une polymérisation. Les isomères **A**, rappelons-le, sont toujours peu colorés, certains d'entre eux sont même incolores ; leur point de fusion est en outre beaucoup plus élevé que celui de la forme **B** correspondante : ils pouvaient donc fort bien, d'après ces caractères, constituer une forme polymérique de **B**. On connaît d'ailleurs des exemples analogues chez les dicétones α aliphatiques : le diacétyle, en particulier, sous l'influence des alcalis (ce qui augmentait l'analogie avec les isomères que nous étudions), conduit précisément à un dimère, composé cristallisé répondant à la formule d'un aldol ⁽²⁾. On a vu au cours du premier chapitre les résultats des mesures de cryoscopie effectuées sur les isomères **A** : ils montrent, sans aucun doute possible, que ces isomères répondent bien à une constitution monomère, ce qui écarte l'hypothèse d'une polymérisation.

⁽¹⁾ HENRI MOUREU, *C. R.*, 186, p. 503 (1928) ; *ibid.*, 188, p. 504 (1929).

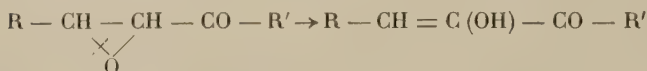
⁽²⁾ O. DIELS, W. M. BLANCHARD, H. V. HEIDEN, *Ber.*, 47, p. 2355 (1914).

B. — La forme oxydo-cétonique.

On pouvait penser pour mes isomères à une constitution oxydo-cétonique $R - CH - CH - CO - R'$. Cette formule



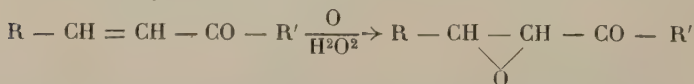
méritait d'autant plus de retenir l'attention que l'on connaît, depuis les travaux de Widman et de ses élèves à ce sujet, la grande faculté d'isomérisation que présentent de tels composés : sous l'influence des alcalis il y a rupture de la liaison oxydique la plus éloignée du carbonyle avec formation d'une dicétone α ⁽¹⁾. La réaction peut se schématiser ainsi :



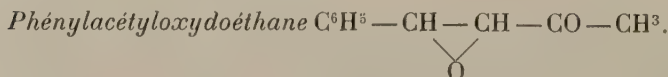
ou



Il m'a donc paru indispensable de préparer les composés oxydo-cétoniques isomères des formes A et B afin de déterminer s'il n'y avait pas identité entre certains termes de ces deux séries de composés. Je me suis adressé dans ce but à l'élégante méthode de Weitz et Scheffer ⁽²⁾ : elle consiste à fixer directement un atome d'oxygène sur la double liaison d'une cétone α - β éthylénique ; le réactif d'oxydation employé est l'eau oxygénée en solution alcaline.



Voici les composés obtenus et les remarques relatives à leur technique de préparation.



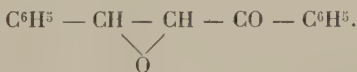
⁽¹⁾ Voir en particulier O. WIDMAN, *Ber.*, 49, p. 484 (1916).

⁽²⁾ *Ber.*, 54, p. 2327 (1921).

Le procédé qui nous semble donner le meilleur résultat consiste à extraire le produit cherché par distillation dans le vide du mélange réactionnel ; on obtient ainsi d'emblée un produit voisin de la pureté. Voici, à titre d'exemple, comment on opérerait : on traite 9 g. de benzalacétone $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}^3$ par 30 cm^3 d'eau oxygénée à 100 v. en présence de 100 cm^3 d'alcool méthylique, auxquels on ajoute par petites portions 15 cm^3 de lessive de soude à 15 o/o environ. La réaction se manifeste par un important dégagement de chaleur ; on maintient la température entre 30 et 40°, et, l'addition de l'alcali terminée, on la laisse revenir d'elle-même jusqu'à la température ordinaire. On traite ensuite par l'eau, on extrait à l'éther, sèche sur SO^4Na^2 et après évaporation du solvant, on distille dans le vide. On sépare ainsi tout d'abord une petite quantité d'aldéhyde benzoïque qui distille vers 54-56° sous 8 mm. ; puis l'oxyde d'éthylène passe pur à 127-128° sous 8 mm. et cristallise spontanément ; il convient même de mener rapidement cette partie de l'opération afin d'éviter qu'une cristallisation du produit dans le tube latéral du ballon ne bouche l'appareil.

Le rendement dépasse 40 o/o de la théorie. Après deux lavages à froid dans de l'éther de pétrole léger (ébullition 40°-50°) le composé fond au tube capillaire à 54-56° (Weitz et Scheffer ⁽¹⁾ indiquent le point de fusion 52-53°).

Phénylbenzoyloxydoéthane

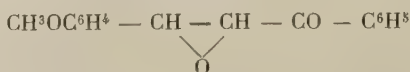


En traitant 32 g. de benzalacétophénone $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ par 360 cm^3 d'alcool à 96 o/o, 50 cm^3 d' H^2O^2 à 100 v. puis en ajoutant peu à peu 40 cm^3 de lessive

⁽¹⁾ *Ber.*, 54, p. 2336 (1921).

de soude à 15 o/o environ, sans dépasser la température de 30°, on obtient directement l'oxyde d'éthylène avec un rendement de 90 o/o. C'est un corps blanc ; il se présente en petits cristaux affectant la forme de losanges, fondant au bain d'acide à 89-90°, température en accord avec les données de Widman ⁽¹⁾ et de Weitz et Scheffer ⁽²⁾.

Anisylbenzoyloxydoéthane



On traite 35 gr. d'anisalcétophénone $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ en présence de 300 cm³ d'alcool à 96 o/o par 50 cm³ d'eau oxygénée à 100 v. ; puis, tout en refroidissant dans de la glace, on ajoute par petites portions 40 cm³ de soude aqueuse à 15 o/o environ. L'oxyde d'éthylène se prend bientôt en masse ; on l'essore après un contact d'une heure, et on le lave à l'eau, puis à l'alcool. Le rendement dépasse 80 o/o de la théorie. C'est un corps blanc ; ses cristaux fondent au tube capillaire à 87° ⁽³⁾.

Ces composés oxydo-cétoniques ont alors été comparés aux formes A et B qui leur sont isomères.

Les propriétés physiques principales (couleur, point de fusion) des formes B sont nettement différentes de celles que nous venons de reconnaître aux oxydes d'éthylène correspondants. Il n'y avait donc pour elles aucun doute possible. J'ai constaté également qu'il n'y avait pas non plus identité avec les isomères A ; à titre de preuve supplémentaire rappelons d'ailleurs que la forme A peut être obtenue par isomérisation du composé oxydo-cétonique. Utilisé comme mode de préparation

⁽¹⁾ Ber., 49, p. 478 (1916).

⁽²⁾ Ber., 54, p. 2338 (1921).

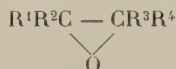
⁽³⁾ WEITZ et SCHEFFER, Ber., 54, p. 2339 (1921).

pratique des formes A du phénylbenzylglyoxal $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ et du phénylanisylglyoxal $\text{CH}^3\text{O} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ ⁽¹⁾, cette réaction d'isomérisation est applicable également au phénylacétyloxydoéthane $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}^3$ et, conduit, comme nous



le verrons dans le paragraphe suivant, à l'isomère A du méthylbenzylglyoxal $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^3$.

Toutefois, l'obtention d'un composé oxydo-cétonique distinct de la forme A ou B ne suffit pas à écarter définitivement cette formule de constitution. Les théories stéréochimiques permettent de concevoir en effet, comme l'a fait remarquer Ch. Dufraisse ⁽²⁾, l'existence de deux isomères stéréochimiques pour un même oxyde d'éthylène :



rien n'empêche donc de supposer qu'il y a identité entre la forme A ou B et ce second isomère géométrique inconnu.

Mais on peut trouver dans l'étude comparative de certaines propriétés caractéristiques de ces oxydes d'éthylène d'une part, et des isomères A et B d'autre part, un critérium suffisant pour que l'obtention de cet isomère stéréochimique oxydo-cétonique et sa comparaison avec les formes A et B soient inutiles.

C'est ainsi que les composés oxydo-cétoniques, agissant en cela comme les éthers glycidiques ⁽³⁾, possédant la propriété de libérer l'iode de l'iodure de potassium ⁽⁴⁾; par contre ils ne donnent aucune coloration avec le chlorure ferrique.

J'ai constaté d'un autre côté que les isomères A et B

⁽¹⁾ Voir le premier chapitre.

⁽²⁾ *Ann. de Ch.*, 17, p. 178 (1922).

⁽³⁾ DARZENS, *C. R.*, 150, p. 1245 (1910).

⁽⁴⁾ BODFORSS, *Ber.*, 49, p. 2801 (1916).

n'agissent pas sur l'iodure de potassium, mais donnent avec le chlorure ferrique une coloration caractéristique.

Ces différences suffisent *a priori* à rendre bien peu probable la constitution oxydo-cétonique. L'étude chimique proprement dite des isomères A et B confirmera d'ailleurs cette manière de voir.

C. — La forme aldéhyde β -cétonique.

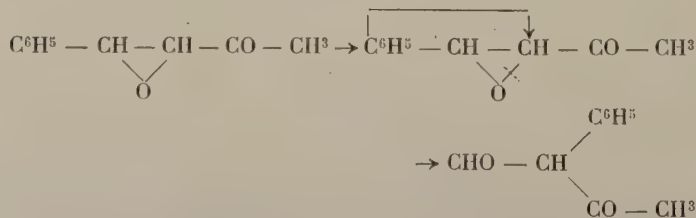
Mais une autre constitution pouvait être envisagée, en particulier pour le méthylbenzylglyoxal.

D'après Weitz et Scheffer ⁽¹⁾ en effet, l'isomérisation de l'oxyde de benzalacétone $C^6H^5 - CH - CH - CO - CH^3$



ne conduirait pas à une dicétone α , en l'espèce le méthylbenzylglyoxal $C^6H^5 - CH^2 - CO - CO - CH^3$. Ainsi, la réaction serait différente de celle que l'on observe habituellement pour les composés oxydo-cétoniques analogues; elle donnerait ici naissance à un aldéhyde β -cétonique isomérique $CHO - CH (C^6H^5) - CO - CH^3$; de plus cette substance, d'après la description de ces auteurs, m'a paru présenter la plus grande analogie avec l'isomère A que j'avais moi-même obtenu par une autre voie, ce qui remettait en cause la formule que j'avais provisoirement attribuée à ce composé.

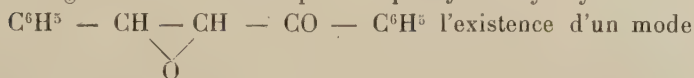
A la vérité, la réaction de Weitz et Scheffer pouvait s'expliquer fort bien par l'ouverture de la liaison oxydique située près du carbonyle et la migration du phényle,



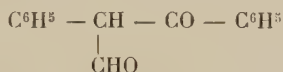
⁽¹⁾ Ber., 54, p. 2348 (1921).

transformation qui rappelle la transposition classique de l'hydrobenzoïne (¹).

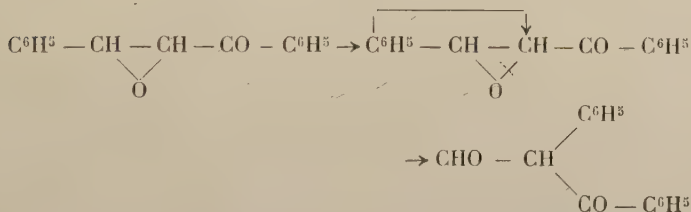
La formule de Weitz et Scheffer prenait d'autant plus de vraisemblance qu'au cours du même travail ces auteurs ont également démontré pour le phénylbenzoyloxydoéthane $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_5$ l'existence d'un mode



d'isomérisation différent de celui de Widman et conduisant à un aldéhyde β -cétonique, la formyldésoxybenzoïne

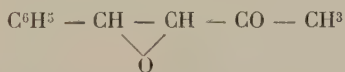


Ici encore l'obtention de ce composé peut s'interpréter, par exemple, par la migration du phényle,

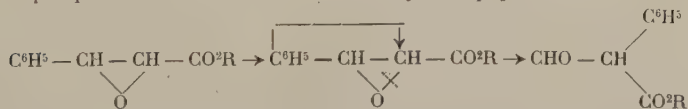


Il y avait là, comme on le voit, tout un ensemble de faits troublants qui m'incitèrent à reprendre les expériences de Weitz et Scheffer.

a) Isomérisation de l'oxyde de benzalacétone

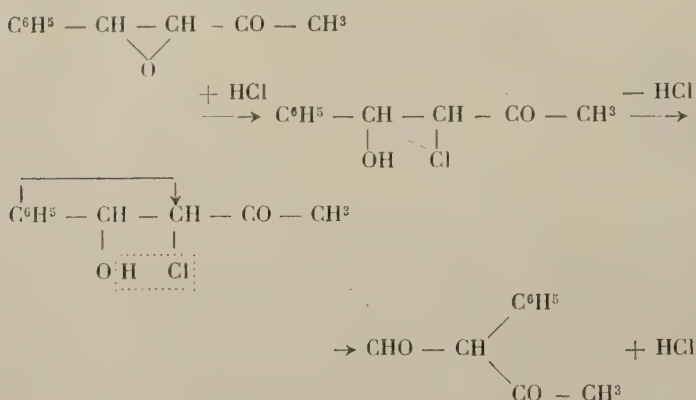


(¹) Des exemples de transformation semblable sont connus dans la série analogue des éthers glycidiques, tel celui de l'éther phénylglycidique qui s'isomérisé en éther de l'aldéhyde tropique :



voir à ce sujet Tiffeneau et Mlle Lévy, *Bull. Soc. Chim.* (4), 43, p. 306 (1928).

La réaction de Weitz et Scheffer consiste à isomériser le composé oxydo-cétonique au moyen d'acide chlorhydrique; il y aurait ainsi fixation de l'atome de Cl en α par rapport au carbonyle et formation d'une chlorhydrine; celle-ci perdrait spontanément 1 molécule d'HCl, ce qui entraînerait la migration d'un phényle et la formation d'aldéhyde- β -cétonique. L'ensemble de ces transformations pourrait donc être schématisé par les équations suivantes :

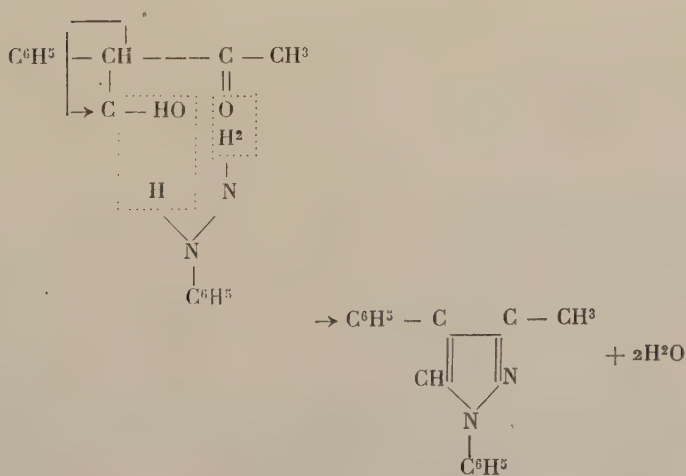


J'ai reproduit cette technique : on sature par un courant d'HCl gazeux une solution de 3 g. d'oxyde dans 12 cm³ d'acide acétique. La température monte jusque vers 35° environ, puis baisse assez rapidement; en même temps la solution se colore d'abord en jaune puis peu à peu en brun-rouge. Au bout de 1/2 heure de contact on traite par l'eau, extrait à l'éther, lave au bicarbonate de sodium et sèche sur CaCl²; puis on abandonne pendant une nuit dans le vide sulfurique. On retrouve une masse brune cristallisée que l'on purifie d'abord dans de l'éther de pétrole; j'ai abandonné l'emploi de ce dissolvant et l'ai remplacé par celui d'alcool méthylique qui convient mieux à la purification. Après une série de cristallisations, j'ai obtenu un composé incolore fondant au bain d'acide à 68°-69°. L'épreuve du point de fusion du mélange

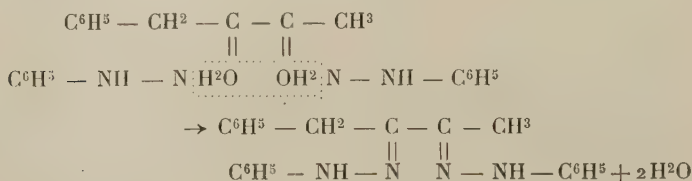
et l'examen au microscope de la forme cristalline montrent qu'il y a identité entre cette substance et le composé que j'ai désigné sous le nom d'isomère A du méthylbenzylglyoxal.

b) *Caractérisation du produit d'isomérisation de l'oxyde de benzalacétone.* — Il restait donc à déterminer si le composé de la réaction de Weitz et Scheffer était bien un aldéhyde β -cétonique $\text{CHO} - \text{CH}(\text{C}^6\text{H}_5) - \text{CO} - \text{CH}_3$ comme le pensaient ces auteurs, ou bien si l'on était en présence d'une dicétone α $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}_3$ comme je le supposais. L'emploi de réactifs caractéristiques de ces deux fonctions vont nous permettre de choisir entre les deux formules.

1° *Action de la phénylhydrazine.* Nous avons fait réagir sur le composé précédent un excès de phénylhydrazine : si cette substance est un aldéhyde β -cétonique, une seule molécule de phénylhydrazine doit entrer en jeu et doit, suivant la réaction classique, conduire à un pyrazol, d'après le schéma ci-dessous :



Par contre, si l'on se trouve en présence d'une α -dicétone, deux molécules de phénylhydrazine doivent entrer en réaction et l'on doit obtenir une osazone



J'ai effectué la réaction ; c'est cette dernière qui a lieu exclusivement, car le produit recueilli possède la composition centésimale et les propriétés d'une osazone (voir p. 74). Signalons que Weitz et Scheffer ont effectué cette même réaction ; ils ont ainsi obtenu un corps de point de fusion voisin (171° au lieu de 174°) de celui que je décris, auquel ils ont attribué, d'après les résultats de l'analyse du carbone et de l'hydrogène, la constitution d'une monophénylhydrazone. Or, par une coïncidence curieuse, la formule de la monophénylhydrazone, et celle de l'osazone, possèdent à 1 o/o près environ, la même teneur en carbone et en hydrogène.

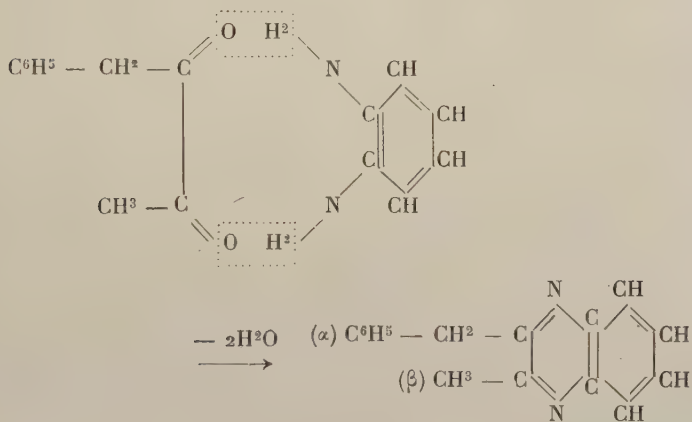
Pourcentage en	Osazone $\text{C}^{22}\text{H}^{22}\text{N}^4$ $M = 342,2$	Monophényl- hydrazone $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{ON}^2$ $M = 252,1$	Résultats des analyses	
			Weitz et Scheffer	H. Moureu
Carbone . . .	77,14	76,16	76,7	76,77
Hydrogène . . .	6,48	6,40	6,5	6,6
Oxygène . . .	»	6,34	»	»
Azote . . .	16,38	11,10	»	16,4 16,5

Seul le dosage d'azote, que ces auteurs ont omis de faire, permet de choisir entre les deux formules. Il est donc probable que le composé obtenu par Weitz et Scheffer est non pas la monophénylhydrazone, mais l'osazone.

2° **Action de l'orthophénylènediamine.** Ce réactif permet de déceler dans une molécule la présence de deux carbonyles conjugués par formation du noyau bicyclique de la quinoxaline. Le composé issu de l'isomérisation de l'oxyde de benzal-acétone doit donc, s'il est bien une dicétone α

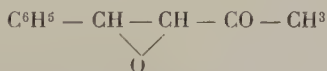


conduire, d'après le schéma suivant, à l' α -benzyl- β -méthyl quinoxaline



C'est bien ce que j'ai observé (voir p. 72 la description de ce composé).

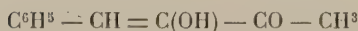
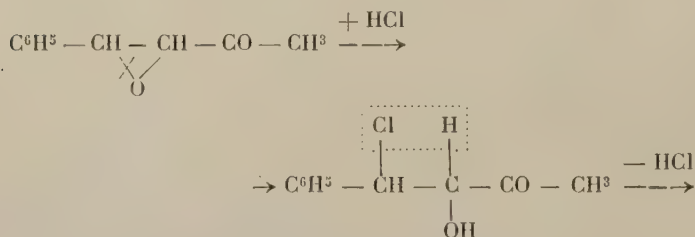
c) *Interprétation des résultats.* — Les expériences précédentes montrent que le composé issu de l'isomérisation du phénylacétyloxydoéthane :



n'est pas un aldéhyde β -cétonique



mais une dicétone α $C^6H^5 - CH^2 - CO - CO - CH^3$. Voici comment on doit alors interpréter la réaction d'isomérisation : sous l'influence de HCl il y a ouverture de la liaison oxydique la plus éloignée du carbonyle, puis formation d'une chlorhydrine, par fixation de l'atome de chlore en β et de l'atome d'hydrogène en α ; c'est ce qu'on observe d'ailleurs pour les éthers glycidiques ⁽¹⁾. Ce composé transitoire, instable dans le cas actuel ⁽²⁾, perd spontanément une molécule d'HCl et donne alors naissance à la forme céto-énolique d'une dicétone α ; suivant les conditions expérimentales mises en jeu, celle-ci sera stable ou pourra s'isomériser en forme dicétonique vraie. La transformation peut être représentée par les équations suivantes :



ou



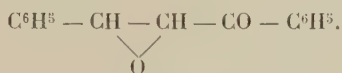
Ces résultats m'obligeaient à remettre en cause la seconde réaction de transposition décrite par Weitz et Scheffer et qui avait servi de base à leur interprétation, l'obtention, en apparence analogue, de la formyldésoxybenzoïne :



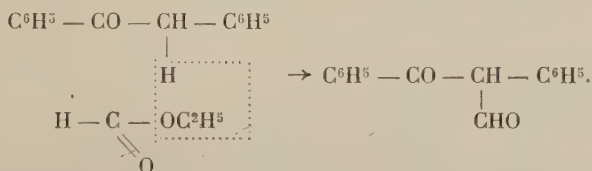
⁽¹⁾ DARZENS, *C. R.*, 150, p. 1243 (1910).

⁽²⁾ Des composés stables possédant une semblable constitution ont été isolés, voir en particulier BOBFORSS, *Ber.*, 49, p. 2808 (1916). Fait plus inattendu, on connaît également des exemples où l'atome de Cl de HCl réagissant sur un composé oxydocétonique, se fixe en α par rapport au carbonyle; mais une telle chlorhydrine en perdant HCl redonne le composé oxydique initial, voir à ce sujet JÖRLANDER, *Ber.*, 49, p. 2782 (1916).

à partir du phénylbenzoyloxydoéthane :



Le réactif d'isomérisation employé est ici l'acide sulfurique en solution dans l'acide acétique. J'ai repris les expériences de Weitz et Scheffer et préparé en outre la formyl-désoxybenzoïne, par synthèse directe à partir du formiate d'éthyle et de la désoxybenzoïne, suivant la méthode décrite par Wislicenus et Ruthing⁽¹⁾.



Il y a bien identité, ainsi que je l'ai constaté, entre les produits issus de ces deux réactions bien différentes.

Si l'on rapproche alors l'ensemble de ces résultats de ceux que l'on connaît par ailleurs, concernant l'isomérisation des composés oxydicétoniques, on aboutit à la conclusion suivante : un même composé oxydique est susceptible suivant le réactif employé, de conduire à 3 composés isomériques distincts, une dicétone α , une dicétone β ou un aldéhyde β -cétonique. Tel est le cas du phénylbenzoyloxydoéthane par exemple, dont les différents modes d'isomérisation sont résumés dans le tableau suivant :

(1) *Ann.*, 379, p. 229 (1911).

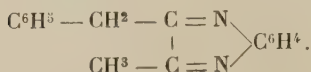
La première réaction montre qu'il y a coupure de la liaison oxydique située du côté du phényle, tandis que pour les deux autres réactions, la rupture a lieu du côté du benzoyle. Il n'est donc pas possible de prévoir pour un composé oxydique tel que le phénylbenzoyloxydoéthane, et en se basant uniquement sur la nature des groupements fixés de part et d'autre du noyau triatomique caractéristique, de quel côté se fera de préférence la rupture de la chaîne oxydique. Le réactif lui-même mis en œuvre dans l'isomérisation paraît jouer un rôle capital dans l'orientation donnée à la réaction ; ceci souligne une fois de plus la complexité du problème de l'isomérisation des composés oxydiques et la difficulté de son interprétation.

II. — LA TAUTOMÉRIE DES FORMES A ET B

Je vais montrer maintenant que les isomères A et B possèdent un certain nombre de propriétés chimiques communes dues à la facilité de leur interconversion : elles établissent les relations de tautométrie qui existent entre ces deux formes. On verra ensuite que ces isomères se comportent différemment vis-à-vis de quelques réactifs, ce qui permettra de les différencier, de préciser leur constitution et la nature de leur isomérie.

A. — Réactions chimiques communes aux formes A et B.

a) *Action de l'o-phénylènediamine.* — La réaction a été effectuée sur chaque isomère. Elle a conduit dans tous les cas au dérivé attendu ; en outre, pour chaque dicétone α , on obtient la même quinoxaline indifféremment en partant soit de la forme A, soit de la forme B. Voici les composés obtenus :

α-benzyl-β-méthyl-quinoxaline :

On chauffe 2 g. 5 de méthylbenzylglyoxal avec 2 g. d'o-phénylènediamine (calculé : 1 g. 65 pour 1 molécule) en solution alcoolique pendant 1 heure au bain-marie ; en traitant ensuite par l'eau on précipite quantitativement la quinoxaline ; on la purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole (E = 60-70).

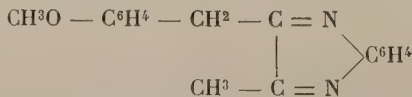
L'analyse de ce composé est assez délicate par suite de la difficulté que l'on éprouve à le brûler complètement. Il convient donc de toujours prolonger de quelques heures la durée habituelle du chauffage.

Analyses :

0 g. 2072 substance : 0 g. 6199 CO₂ ; 0 g. 1147 H₂O — 0 g. 2133 substance : 21 cm³ 9 azote à 18° (762 mm. 4 à 21°5) — 0 g. 1990 substance : 20 cm³ 5 azote à 22° (772 mm. 5 à 21°).

C¹⁶H¹⁴N² calculé : C 82,02 ; H 6,03 ; N 11,96 ; trouvé — C 81,60 ; H 6,19 ; N 11,81 ; N 11,79.

L'*α*-benzyl-*β*-méthyl-quinoxaline se présente en cristaux incolores fondant au bain d'acide à 57°-58° ; c'est un composé très soluble dans la plupart des dissolvants usuels (éther, alcools méthylique et éthylique, acétone). Les formes A et B donnent la même quinoxaline.

α-anisyl-β-méthyl-quinoxaline

On chauffe pendant 1/2 heure au bain-marie 2 g. de méthyl-anisylglyoxal avec 1 g. 3 d'o-phénylènediamine (théorie pour une molécule 1 g. 1) en présence de 7 cm³ d'alcool éthylique. Il y a dissolution complète ; par refroidissement la

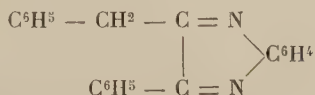
quinoxaline cristallise spontanément. On la purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Analyse :

Substance	Volume d'azote	Pression	Azote o/o
o g. 2563	24 cm ³ à 13°	761 mm. 2 à 16°	11,0
o g. 2422	23 cm ³ 5 à 17°	750 mm. 2 à 19°	11,02
	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁶ ON ²		10,6

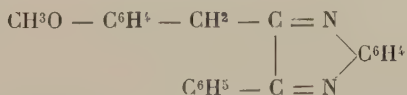
La quinoxaline se présente en cristaux incolores fondant à 84°.85° au bain d'acide.

α -benzyl- β -phényl-quinoxaline (1)



On chauffe o g. 5 de phénylbenzylglyoxal pendant 1/4 d'heure au bain-marie avec o g. 3 d'o-phénylènediamine (calculé : o g. 25 pour 1 molécule) en présence de 2 cm³ 5 d'alcool. La quinoxaline cristallise par refroidissement; on la purifie dans l'alcool; elle se présente en fines aiguilles prismatiques incolores fondant à 97°.98°. Les isomères A et B conduisent bien au même composé.

α -anisyl- β -phényl-quinoxaline (2)



obtenue en chauffant 5 minutes au bain-marie o g. 5 de phénylanisylglyoxal avec o g. 25 d'o-phénylènediamine en pré-

(1) O. WIDMAN, *Ber.*, 49, p. 484 (1916); TH. MALKIN et R. ROBINSON, *Chem. Soc.*, 127, p. 373 (1925).

(2) TH. MALKIN et R. ROBINSON, *Chem. Soc.*, 127, p. 374 (1925).

sence de 3 cm³ d'alcool. C'est un corps incolore, cristallisé en aiguilles fondant à 119⁰-120⁰ au bain d'acide. Les formes A et B conduisent au même composé.

b) *Action de la phénylhydrazine.* — L'action d'un excès de phénylhydrazine sur une dicétone α R — CO — CO — R' conduit à une diphénylhydrazone, ou osazone



J'ai préparé deux de ces composés.

Méthylbenzylglyoxalosazone



L'obtention et l'étude de ce composé revêtait une importance spéciale (comme nous l'avons vu p. 65) puisqu'elle nous a permis de montrer que l'isomère A, qui se forme également dans la réaction de Weitz et Scheffer, est bien une forme tautomérique du méthylbenzylglyoxal



Il restait à vérifier que l'on obtenait bien la même osazone en utilisant l'isomère B; c'est en effet ce qui a lieu.

On traite 0 g. 4 de méthylbenzylglyoxal en solution dans 3 cm³ d'alcool éthylique par 0 g. 7 de phénylhydrazine (calculé : 0 g. 53 pour 2 molécules) que l'on a dissoute dans 3 cm³ d'acide acétique à 30 o/o. La solution primitivement incolore jaunit aussitôt; on chauffe 1/2 heure au bain-marie. L'osazone se prend rapidement en masse, on l'essore et on la lave à l'alcool. C'est un composé très légèrement coloré en jaune; il fond au bloc Maquenne à 174⁰-175⁰.

Analyses :

0 g. 2300 substance : 0 g. 6474 CO²; 0 g. 1357 H²O — 0 g. 1578 substance : 22 cm³ 8 azote à 21⁰ (762 mm. 2 à 21⁰5) — 0 g. 1522 substance : 21 cm³ 8 azote à 19⁰ (767 mm. 4 à 20⁰).

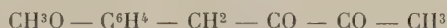
$C^{22}H^{22}N^4$ calculé : C 77,14 ; H 6,48 ; N 16,38 — trouvé : C 76,77 ; H 6,60 ; N 16,4 ; N 16,5.

Il donne en outre la réaction colorée caractéristique des osazones (1). Rappelons la manière de l'effectuer : on chauffe très légèrement une petite quantité d'osazone en présence d'une goutte d'alcool et d'une trace de $FeCl^3$. Par addition d'éther on obtient alors une solution colorée en rouge « Bordeaux » caractéristique de la formation d'osotétrazine par oxydation de l'osazone mise en œuvre. Cette réaction est positive avec le composé précédent.

Méthylanisylglyoxalosazone



On traite 1 g. 5 de méthylanisylglyoxal



en présence de 4 cm³ d'alcool à 96° par 2 g. de phénylhydrazine (calculé : 1 g. 7 pour 2 molécules) en solution dans 4 cm³ d'acide acétique à 50 o/o. Après quelques minutes de chauffage au bain-marie l'osazone se prend en masse. On l'essore et on la lave à l'alcool. Le rendement en corps pur est de 90 o/o.

Analyses :

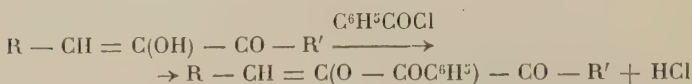
Substance	Volume d'azote	Pression	Azote o/o
—	—	—	—
0 g. 1765	23 cm ³ 5 à 16°	755 mm. 5 à 20°	15,3
0 g. 2003	26 cm ³ 7 à 17°	754 mm. 1 à 20°	15,2
	Calculé pour $C^{23}H^{24}ON^4$		15,05

C'est un composé presque incolore cristallisé en longues aiguilles touffues, dont le point de fusion instantané pris au

(1) VON PECHMANN, *Ber.*, 21, p 2751 (1888).

bloc Maquenne est de 157°-158°. Avec FeCl³ il donne la coloration rouge « Bordeaux » caractéristique des osazones.

c) *Action du chlorure de benzoyle.* — Traités par le chlorure de benzoyle, les isomères A et B conduisent à un même dérivé benzoylé. On peut interpréter la réaction par l'éthérification d'une fonction céto-énolique présente dans la molécule de l'isomère mis en jeu.



On serait donc tenté de conclure que l'isomère A comme l'isomère B possèdent une structure céto-énolique. Un examen plus approfondi de la réaction montre qu'il peut ne pas en être ainsi.

En effet, l'éthérification étant effectuée en utilisant, suivant un procédé classique, la pyridine comme agent de condensation, il y a, sous l'action catalytique de cette amine, transformation d'une fraction importante de l'isomère mis en jeu dans l'autre forme.

Il est par suite impossible d'attribuer à l'un plutôt qu'à l'autre des isomères en présence, la formation du dérivé benzoylé que l'on isole finalement. Nous trouvons là un exemple frappant des difficultés qui se présentent dans l'établissement de la constitution d'un tautomère ; il nous montre combien il convient d'être prudent dans les conclusions que l'on peut tirer des études de ce genre.

Ether benzoïque du méthylbenzylglyoxal



On dissout 2 g. 1 de méthylbenzylglyoxal (A ou B) dans 3 cm³ de pyridine ; puis on ajoute peu à peu 3 g. 1 (2 molécules) de chlorure de benzoyle ; il se produit aussitôt une réaction très énergique ; on maintient la température

vers 50°. Après 1/2 heure de contact on traite par de l'eau pour dissoudre le chlorhydrate de pyridine qui s'est formé; on reprend ensuite par de l'éther; la solution éthérée, lavée avec SO^4H^2 dilué, puis à la potasse étendue (pour éliminer l'excès de chlorure de benzoyle), est séchée et évaporée. On obtient ainsi 2 g. 4 d'éther benzoïque que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool méthylique. Le rendement est de 70 o/o.

Analyses :

o g. 2496 substance : o g. 6959 CO^2 ; o g. 1191 H^2O — o g. 2513 substance : o g. 7059 CO^2 ; o g. 1219 H^2O .

$\text{C}^{17}\text{H}^{16}\text{O}^3$ calculé : C 76,66; H 5,30; trouvé : C 76,04; H 5,34 — C 76,6; H 5,42.

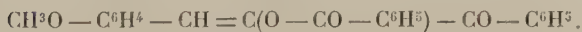
C'est un corps blanc, cristallisé en aiguilles prismatiques fondant au bain d'acide à 82°-83°.

Ether benzoïque du phénylbenzylglyoxal



En opérant de la même manière sur le phénylbenzylglyoxal (A ou B), on obtient l'éther benzoïque correspondant; c'est un corps blanc fondant à 108°-109°. Le même composé peut être obtenu en remplaçant la pyridine par un alcali fort tel que la soude et la potasse ⁽¹⁾.

Ether benzoïque du phénylanisylglyoxal



On dissout 2 g. de phénylanisylglyoxal (A ou B) dans 1 cm³ 5 de pyridine, puis on ajoute 2 molécules de chlorure de benzoyle par petites portions. Au bout de 3/4 d'heure de contact on reprend par l'eau puis par l'éther. On sépare alors dans

⁽¹⁾ JÖRLANDER, *Ber.*, 50, p. 416 (1917).

la solution étherée 1 g. 3 d'éther benzoïque peu soluble dans ce dissolvant.

En agitant ensuite la solution étherée avec de la potasse étendue, on recueille une nouvelle quantité (1 g.) d'éther benzoïque identique au précédent; il est probable que sous l'action de l'alcali une certaine quantité de dicétone qui n'avait pas réagi est passée à l'état de sel; celui-ci s'est ensuite condensé avec le chlorure de benzoyle en excès.

L'éther benzoïque recueilli est purifié par cristallisation dans le benzène. Le rendement total est de 80 o/o.

Analyse :

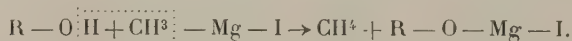
0 g. 2560 substance : 0 g. 7202 CO₂ ; 0 g. 1159 H₂O.

C²³H¹⁸O⁴ calculé : C 77,06 ; H 5,06 ; trouvé : C 76,72 ; H 5,08.

C'est un corps blanc, cristallisé en aiguilles prismatiques fondant à 164°-165° (bloc Maquenne), très peu soluble à froid dans l'éther et dans l'alcool.

B. — Réactions de différenciation des formes A et B.

a) *Action du réactif de Grignard.* — Les composés possédant dans leur molécule un atome d'hydrogène mobile (acides, alcools, amines, etc...) réagissent sur l'iodure de méthyl-magnésium en libérant du méthane



On peut déduire de la mesure du volume de gaz recueilli le nombre d'atomes d'hydrogène actif présents dans la molécule mise en œuvre (1). La méthode pourra donc apporter des renseignements utiles sur les composés dont on soupçonne la structure énolique. Nous avons fait une utilisation de ce

(1) ZEREWITINOFF, *Ber.*, 40, p. 2023 (1907).

dosage pour une étude précédente ⁽¹⁾ au cours de laquelle quelques indications ont été données sur la technique suivie. Rappelons simplement que le nombre N d'atomes d'hydrogène mobile, déduit des mesures de volume gazeux, de température et de pression, est donné par la formule :

$$N = 1604 \times 10^{-8} \times V_t \frac{(H - 0,06h)M}{(273 + t)m}$$

dans laquelle :

V_t = volume de gaz à t degrés, en centimètres cubes,

H = pression atmosphérique, en millimètres de mercure,

h = hauteur de la colonne d'oxyde d'amyle, en millimètres ⁽²⁾,

t = température du gaz, en degrés centigrades,

M = poids moléculaire du corps étudié,

m = masse du corps étudié mis en réaction, en grammes.

J'ai effectué des essais comparatifs sur les isomères A et B du méthylbenzylglyoxal et du phénylbenzylglyoxal. Par raison de commodité de manipulation, on prépare à froid une solution de l'isomère étudié dans l'oxyde d'amyle ; on prélève ensuite pour chaque essai 4 à 5 cm³ de solution que l'on mesure à l'aide d'une pipette jaugée. En outre, afin d'éviter une isomérisation sous l'influence de la chaleur, nous avons toujours effectué le dosage à froid, alors que l'on opère habituellement à chaud.

Voici les résultats obtenus :

⁽¹⁾ CHARLES DUFRAISSE et HENRI MOUREU, *Bull. Soc. Chim.* (4), 41, p. 1614 (1927).

⁽²⁾ On utilise l'oxyde d'amyle dans les mesures à cause de sa faible tension de vapeur.

Méthylbenzylglyoxal. Isomère A.(0 gr. 7175 dissous dans 20 cm³ d'oxyde d'amyle).

Age de la solution d'isomère A	M	m	V _t	t	H	h	N	
							trouvé	théorique
5 minutes.	162	0,1794	20,7	9	760	60	0,804	1
17 heures.	»	0,1794	21,5	18,5	761	65	0,81	1
22 heures.	»	0,1435	18,3	19,5	760	65	0,85	1

Méthylbenzylglyoxal. Isomère B.(0 gr. 7938 dissous dans 20 cm³ d'oxyde d'amyle).

Age de la solution d'isomère B	M	m	V _t	t	H	h	N	
							trouvé	théorique
5 minutes.	162	0,1984	5,5	18	760	70	0,19	1
16 heures.	»	0,1984	7	19	761	60	0,24	1
21 heures.	»	0,1984	8,4	14	762	70	0,29	1

Phénylbenzylglyoxal. Isomère A. — Les résultats de ce dosage ont été donnés dans un mémoire précédent ⁽¹⁾. Nous avons trouvé comme teneur en hydrogène mobile de cet isomère N = 0,93.

Phénylbenzylglyoxal. Isomère B.(0 g. 8190 dissous dans 20 cm³ d'oxyde d'amyle).

Age de la solution d'isomère B	M	m	V _t	t	H	h	N	
							trouvé	théorique
5 minutes.	224	0,2048	6,6	20	757	60	0,30	1
4 heures.	»	0,2048	6,8	20	757	85	0,31	1
3 jours.	»	0,1638	5,5	21	756	60	0,31	1

⁽¹⁾ CH. DUFRAISSE et HENRI MOUREU, *Bull. Soc. Chim.* (4), 41, p. 1615 (1927).

La méthode précédente comporte d'une manière générale des causes d'erreurs, d'ailleurs mal connues, qui peuvent dépasser de beaucoup les erreurs de mesure dues à la technique. Il s'y ajoute ici une indétermination nouvelle due à ce qu'il peut y avoir énolesation partielle sous l'influence du réactif de Grignard ⁽¹⁾. Aussi les chiffres obtenus n'ont-ils en valeur absolue qu'une signification assez restreinte. Par contre, leur comparaison est fort instructive ; il apparaît nettement que, dans des conditions expérimentales identiques, les isomères A d'une part, les isomères B de l'autre, se comportent différemment vis-à-vis du même organo-magnésien : leur constitution paraît donc être différente et, d'après ces premiers résultats, les isomères A paraissent avoir une structure céto-énolique alors que la forme dicétonique rendrait mieux compte de l'important déficit gazeux observé chez les isomères B.

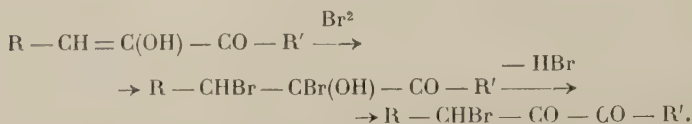
Notons également que le solvant lui-même paraît agir sur l'énolesation ; c'est ainsi que l'isomère B du méthylbenzylglyoxal titre 29 o/o d'hydrogène mobile après un contact d'une journée environ avec l'oxyde d'amyle, alors que le titrage ne donne que 19 o/o environ pour un échantillon utilisé aussitôt après dissolution dans ce même produit. Nous observerons plus loin un phénomène analogue.

b) *Action du brome*. — K. H. Meyer a montré que les composés céto-énoliques possèdent la propriété caractéristique de fixer instantanément et à froid le brome (en solution alcoolique) en se transformant en cétone bromée : une méthode

(1) Voir à ce sujet GRIGNARD et SAVARD, *C. R.*, 179, p. 1573 (1924). GRIGNARD a utilisé par la suite cette remarquable propriété des organo-magnésiens pour mettre en évidence, dans une belle série de recherches poursuivies avec l'aide de divers collaborateurs, l'aptitude à se tautomériser que possèdent de nombreux composés jusque-là rebelles à toute énolesation.

féconde de titrage des formes céto-énoliques est basée sur cette réaction ⁽¹⁾.

Il m'a paru intéressant d'étendre ce procédé aux dicétones α et de l'utiliser à l'étude de la constitution des isomères A et B. Le processus de la transformation de la forme céto-énolique en cétone bromée doit être le suivant :



Mais tout procédé direct de titrage par addition de brome jusqu'à apparition de la teinte jaune persistante est ici impossible, car les isomères B, comme les cétones bromées



elles-mêmes, présentent une teinte jaune intense. Nous avons donc utilisé une méthode indirecte, décrite par K. H. Meyer au cours du même mémoire : elle est basée sur la réduction quantitative des cétones bromées par l'iodure de potassium ; il suffit alors de titrer l'iode libéré dans cette réaction pour en déduire la quantité de brome primitivement fixée par le composé céto-énolique générateur de la cétone bromée.

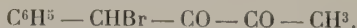
Afin de rendre légitime toute technique de dosage analogue à la précédente il m'a paru indispensable de montrer :

1° Que les isomères que nous étudions conduisent à une cétone bromée bien définie ;

2° Que cette cétone bromée déplace totalement l'iode de l'iodure de potassium.

C'est ce que j'ai vérifié. Les cétones bromées suivantes ont été préparées.

Bromométhylbenzylglyoxal



On traite 1 g. 2 d'isomère A (1 molécule) par 1 g. 5 de brome

⁽¹⁾ *Ann.*, 380, p. 212 (1911).

(2 atomes) en solution dans 15 cm³ de chloroforme. On observe aussitôt un abondant dégagement de vapeurs acides; au bout de quelques minutes on lave à l'eau, au sulfite de Na, au carbonate acide de sodium. Après évaporation du chloroforme on recueille 1 g. 8 de cétoné bromée. La réaction est intégrale; on purifie ce produit par cristallisation dans l'alcool.

Analyse :

0 g. 4101 substance; 0 g. 3175 AgBr.

C¹⁰H⁹O³Br calculé : 33,16 o/o Br; trouvé : 32,94 o/o.

Ce corps déplace l'iode de l'iodure de potassium en se réduisant : on chauffe la cétoné bromée pendant quelques minutes avec de l'iodure de potassium, en solution alcoolique acidifiée par quelques gouttes d'HCl; l'iode libéré est titré par l'hyposulfite de sodium.

0 g. 304 substance : 24 cm³ 6 N/10 (hyposulfite de sodium).

C¹⁰H⁹O²Br calculé : 25 cm³, 2 N/10; iode libéré 97,6 o/o.

On voit d'après ce résultat que la réduction peut être considérée comme complète, ce qui légitime la technique de titrage de la forme céto-énolique qui sera ultérieurement utilisée (p. 85). J'ai recueilli le produit de réduction de la cétoné bromée; il est constitué par l'isomère A primitif.

Le bromométhylbenzylglyoxal est un corps jaune bien cristallisé, fondant à 55-56°. J'ai vérifié en outre que l'on obtient la même cétoné bromée par action du brome en solution dans l'alcool absolu, dissolvant qui sera utilisé dans les titrages ultérieurs de forme céto-énolique.

Bromométhylanisylglyoxal :



Ce composé a été obtenu comme précédemment par action du brome dans le chloroforme sur le méthylanisylglyoxal; on

le purifie par cristallisation dans la ligroïne (ébullition 100-110°).

Analyse :

(Méthode Charpentier-Vohlard après attaque à la potasse alcoolique).

0 g. 3210 substance : 11 cm³ 73 N/10 (AgBr).

C¹¹H¹¹O³Br calculé : 29,5 o/o Br; trouvé : 29,2 o/o.

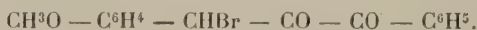
C'est un corps jaune fondant à 47°-48°, très soluble dans les dissolvants usuels tels que l'alcool, le chloroforme, le benzène.

Bromophénylbenzylglyoxal :



Composé jaune obtenu à partir de l'isomère A; après purification dans l'alcool il fond à 62°-63°. Ce corps avait été préparé en premier lieu par Jörlander (1) en utilisant l'acide acétique comme solvant. L'emploi du chloroforme est préférable.

Bromophénylanisylglyoxal :



On l'obtient quantitativement en partant de l'isomère A, en solution dans le chloroforme. On le purifie dans l'alcool.

Analyse :

(Méthode Charpentier-Vohlard après attaque à la potasse alcoolique); 0 g. 3317 substance : 9 cm³ 77 N/10 (AgBr).

C¹⁶H¹³O³Br calculé : 24,02 o/o Br; trouvé : 23,6 o/o.

Ce composé se présente en aiguilles jaunes fondant à 72°-73°.

(1) *Ber.*, 50, p. 417 (1917).

Titrage au brome de la fonction céto-énolique. —**1^o Technique.**

On dissout rapidement à froid dans une dizaine de centimètres cubes d'alcool absolu une quantité connue de l'isomère étudié; on refroidit aussitôt à 0° et on ajoute d'un seul coup un excès (50 o/o environ) de brome en solution dans l'alcool absolu (1). On agite alors énergiquement et au bout de vingt secondes environ (2) on détruit le brome qui n'est pas entré en réaction par addition de 3 à 4 cm³ d'une solution de β naphтол à 10 o/o (3). On observe à ce moment une baisse importante dans l'intensité de la teinte de la solution, celle-ci demeure pourtant colorée puisque la cétone bromée formée est elle-même colorée en jaune. Il ne reste plus alors qu'à titrer le brome fixé; pour cela on traite la solution par 10 cm³ d'iodure de potassium à 10 o/o. On observe à ce moment (dans le cas des isomères A seulement) une libération d'iode intense et la solution passe au brun-rouge foncé. On chauffe 1 à 2 minutes à 60° afin d'achever la décomposition de la cétone bromée, et, après refroidissement, l'iode libéré est titré au moyen d'une solution décimormale d'hypo-sulfite de sodium.

Appliquée aux isomères A et B la méthode a donné les résultats suivants :

2^o Application aux isomères A. Les résultats des différents titrages ont été portés dans le tableau ci-dessous.

On voit que pour les isomères A la quantité de brome ayant réagi est toujours voisine de 1 molécule. Pour le méthylanisylglyoxal seul, le chiffre trouvé est un peu plus

(1) Afin d'ajouter sûrement un excès de brome, il convient, avant chaque essai, de préparer une solution fraîche du brome et de la titrer; cette précaution est nécessaire, car les solutions de brome dans l'alcool baissent très rapidement de titre. On opérait le plus souvent sur des solutions approximativement décimormales.

(2) On opère rapidement afin d'éviter l'action énalisante du brome; voir à ce sujet G. RUMEAU, *Bull. Soc. Chim.* (4), 35, p. 762 (1924); RICE et SULLIVAN, *Trans. Far. Soc.*, 24, p. 681 (1928).

(3) K. H. MEYER et P. KAPPELMEYER, *Ber.*, 44, p. 2718 (1911).

Isomère A mis en œuvre	Poids de substance	Nombre de cm ³ N/10 de S ² O ³ Na ²		Nombre de mol. de Br ayant réagi
		ajoutés pour le virage	calculés pour fixation d'1 mol. de brome	
Méthylbenzylglyoxal . .	0,1442	17,6	17,8	0,99
	0,1595	19,4	19,7	0,98
Méthylanisylglyoxal (1) . .	0,1576	14,7	16,4	0,89
	0,1565	14,7	16,3	0,90
Phénylbenzylglyoxal . .	0,1873	16,2	16,7	0,97
	0,1850	16,1	16,5	0,97
Phénylanisylglyoxal (1) . .	0,2192	16,7	17,2	0,97

faible ; nous l'attribuons au fait qu'il a été nécessaire ici de chauffer légèrement pour produire la dissolution ce qui a peut-être entraîné une légère isomérisation de ce composé.

3° **Application aux isomères B.** Les résultats sont aussi nets avec les isomères B : mais ici il n'y a pas fixation de brome.

Opérons sur un échantillon d'isomère B du méthylbenzylglyoxal par exemple, dans les conditions identiques à celles mises en œuvre pour l'isomère A, c'est-à-dire dissolution à froid dans une dizaine de centimètres cubes d'alcool absolu, addition à 0° d'un excès de brome et agitation pendant 20 secondes environ, puis destruction de l'excès de brome par le β -naphтол. On observe alors que la solution est légè-

(1) Pour le méthyl et le phénylanisylglyoxal on observe après la disparition complète de l'iode une très légère teinte jaune résiduelle ; on limite facilement le degré d'incertitude sur la fin du dosage en opérant comparativement avec une solution type traitée dans les mêmes conditions mais pour laquelle on aura ajouté un léger excès d'hypo-sulfite.

rement teintée en jaune, mais cette teinte ne varie nullement par addition d'iodure de potassium même par chauffage à 60° : il n'y a donc pas libération d'iode, ce qui implique qu'il n'y a pas eu formation de cétone bromée, et, par suite, que l'isomère B n'a pas fixé de brome. La faible teinte jaune de la solution, que l'on observe d'ailleurs avant comme après addition de brome, est due uniquement à la coloration propre de l'isomère B. Les résultats ont été les mêmes pour les isomères B du phénylbenzyl et du phénylanisylglyoxal.

Tout autre est le résultat si au lieu d'opérer sur une solution d'isomère B fraîchement préparée on effectue la même expérience sur une solution déjà ancienne. On a dissous 0 g. 1285 d'isomère B du méthylbenzylglyoxal par exemple dans 10 cm³ d'alcool absolu. Après 22 heures de contact à la température de 15° , on a effectué les traitements habituels par le brome en excès, le β -naphtol, puis l'iodure de potassium : on voit à ce moment la teinte de la solution devenir rouge brun ce qui marque l'apparition d'une quantité importante d'iode. Il n'est pas possible de la titrer exactement, car la fixation de brome n'ayant pas été totale il reste en solution de l'isomère B dont la teinte jaune masque le virage. On peut pourtant l'apprécier en suivant la baisse progressive de la teinte par addition d'hyposulfite de sodium jusqu'à obtention d'une teinte invariable. J'ai trouvé ainsi dans cet essai que l'iode libéré était détruit par addition d'environ 5 cm³ 4 d'hyposulfite de sodium N/10. On en déduit que la quantité de brome fixée était de $\frac{5,4}{15,85} = 0,34$ molécule : ceci implique que par un contact de 22 heures à 15° en présence de 10 cm³ d'alcool absolu, l'isomère B a subi une transformation de 34 o/o environ en isomère A. Nous retrouvons ici un résultat analogue à celui qui nous était apparu pour ce même isomère B au cours des dosages d'hydrogène mobile (voir p. 80).

c) *Action du chlorure ferrique.* — Une des propriétés les plus caractéristiques des énols est celle de donner avec le chlorure ferrique des sels de fer fortement colorés. Une méthode colorimétrique de titrage des énols est basée sur cette propriété ⁽¹⁾. Nous avons étudié comparativement l'action du chlorure ferrique sur les isomères A et B et noté quelques différences importantes dans leur comportement vis-à-vis de ce réactif. Pour ces essais, on dissout à froid une très petite quantité d'isomère dans quelques gouttes d'alcool; on ajoute ensuite une goutte d'une solution aqueuse concentrée de chlorure ferrique.

Les isomères A, dans ces conditions, donnent tous un sel de fer soluble d'une coloration brun verdâtre intense : la coloration atteint instantanément son maximum d'intensité. Au bout d'un certain temps, elle décroît en général, mais lentement; pour le phénylbenzylglyoxal en particulier sa disparition est pratiquement complète au bout de 24 heures.

L'aspect du phénomène est tout autre avec les isomères B. Pour le méthylbenzylglyoxal, par exemple, on n'observe aucune coloration particulière pendant les quelques secondes qui suivent l'addition du chlorure ferrique; puis une teinte brune apparaît peu à peu; elle s'intensifie progressivement, mais il faut attendre 25 minutes environ avec l'isomère B avant d'atteindre une intensité de coloration comparable à celle que l'isomère A donne instantanément.

Les résultats sont plus nets encore avec les autres isomères B. Avec le phénylbenzyl et phénylanisylglyoxal, aucune variation de teinte n'est observable pendant les cinq minutes qui suivent l'addition du chlorure ferrique; puis on perçoit peu à peu une légère coloration brune qui s'intensifie très lentement sans jamais atteindre d'ailleurs l'intensité initiale observable avec l'isomère A correspondant. Pour le phénylanisylglyoxal même la teinte atteint assez vite son

⁽¹⁾ KNORR et SCHUBERT, *Ber.*, 44, p. 2772 (1911).

maximum et décroît ensuite ; au bout de deux heures toute coloration brune a disparu à nouveau. On n'observe plus que la teinte jaune due à la coloration propre de l'isomère B et du chlorure ferrique.

Le caractère céto-énolique des isomères A apparaît donc ici encore comme très marqué, comparé à celui des isomères B. En ce qui concerne ces derniers, la coloration observée avec le chlorure ferrique paraît d'ailleurs imputable à l'action énalisante de ce réactif. On connaît de nombreux exemples analogues ⁽¹⁾.

d) *Action des dérivés halogénés de l'antimoine.* — Nous avons montré au cours d'un travail antérieur ⁽²⁾ que certaines dicétones α réagissent avec le trichlorure d'antimoine SbCl_3 : avec l'isomère A du phénylbenzylglyoxal et du phénylanisylglyoxal par exemple, on observe la formation d'un sel cristallisé qui présente la particularité de contenir à la fois du Cl et de l'antimoine ; la constitution de ces sels est établie par le fait que l'acide tartrique les décompose à froid avec retour à l'isomère A initial. Nous basant sur les résultats analytiques nous leur avons attribué la formule générale

$$\text{R} - \text{CH} = \underset{\substack{| \\ \text{OSbCl}^2}}{\text{C}} - \text{CO} - \text{R}'$$

qui rend compte de leurs propriétés.

J'ai préparé à partir des isomères A quelques sels analogues dérivant soit du SbCl_3 soit du SbBr_3 . Par contre je n'ai pas observé de réaction avec SbF_3 et SbI_3 . Je décrirai tout d'abord quelques sels nouveaux.

1° Sels dérivant des isomères A.

Sel chloré d'antimoine du méthylbenzylglyoxal



⁽¹⁾ K. M. MEYER, *Ber.*, 44, p. 2725 (1911).

⁽²⁾ CH. DUFRAISSE et HENRI MOUREU, *Bull. Soc. Chim.* (4), 41, p. 1611 (1927).

On traite 0 g. 5 d'isomère A par 0 g. 7 (1 molécule) de SbCl^3 en présence de 3 cm^3 d'alcool à 96. La solution devient jaune intense et le sel se met à cristalliser aussitôt; au bout d'une heure on l'essore et on le lave à froid avec du tétrachlorure de carbone. Le rendement est de 78 o/o.

Analyses ⁽¹⁾.

0 g. 2683 substance; 15 cm^3 28 Iode N/10 - 0 g. 2789 substance; 15 cm^3 9 N/10 (AgCl).

$\text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^2\text{SbCl}^2$ calculé: 34,4 Sb; trouvé: 34,7 — calculé: 20,07 Cl; trouvé: 20,2.

C'est un corps jaune pâle cristallisé fondant au bloc Maquenne à 184°-185° avec décomposition.

Sel bromé d'antimoine du méthylbenzylglyoxal



En traitant 1 g. 5 d'isomère A par 3 g. 5 (1 molécule) de SbBr^3 en présence de 6 cm^3 d'alcool on obtient 2 g. 6 de sel bromé d'antimoine qu'on lave avec CCl^4 (Rendement 64 o/o).

Analyses :

0 g. 2346 substance; 10 cm^3 47 Iode N/10 — 0 g. 3036 substance; 13 cm^3 9 N/10 (AgBr).

$\text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^2\text{SbBr}^2$ calculé: 27,5 Sb; trouvé: 27,2 — calculé: 36,1 Br; trouvé: 36,6.

corps jaune cristallisé fondant avec décomposition à 184° au bloc Maquenne.

Sel chloré d'antimoine du méthylanisylglyoxal



On l'obtient avec un rendement de 70 o/o. Ce sel paraît d'après l'analyse contenir une molécule d'alcool de cristallisation.

⁽¹⁾ CH. DUFRAISSE et HENRI MOUREU, *Bull. Soc. Chim.* (4), 41, p. 1611 (1927), on trouvera dans ce mémoire la description des procédés analytiques utilisés.

Analyses :

0 g. 2097 substance ; 9 cm³ 4 Iode N/10 — 0 g. 1978 substance ; 9 cm³ 15 N/10 (AgCl).

$C^{11}H^{11}O^3SbCl^2 + C^2H^6O$ calculé : 28,3 Sb ; trouvé : 27,3 — calculé : 16,5 Cl ; trouvé : 16,4.

cristaux jaune canari fondant au bloc Maquenne à 168°-169° avec décomposition.

Sel bromé d'antimoine du méthylanisylglyoxal

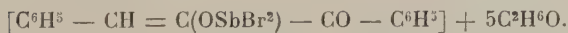
Il se forme comme précédemment avec un rendement de 60 o/o. D'après l'analyse ce corps paraît contenir une molécule d'alcool de cristallisation.

Analyse :

0 g. 3424 substance ; 13 cm³ 1 Iode N/10.

$C^{11}H^{11}O^3SbBr^2 + C^2H^6O$ calculé : 23,5 Sb ; trouvé : 23,3.

cristaux jaune orangé fondant au bloc Maquenne à 164°-165° avec décomposition.

Sel bromé d'antimoine du phénylbenzylglyoxal

Par action de 3 g. d'isomère A et de 4 g. 9 de $SbBr^3$ en présence de 10 cm³ d'alcool on obtient 4 g. 5 de sel cristallisé qu'on lave au CCl^4 (rendement 46 o/o). Les résultats de l'analyse montrent que ce sel doit contenir 5 molécules d'alcool de cristallisation.

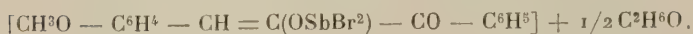
Analyses :

0 g. 3111 substance ; 8 cm³ 45 Iode N/10. — 0 g. 3567 substance ; 9 cm³ 8 Iode N/10.

$C^{15}H^{11}O^3SbBr^2 + 5C^2H^6O$ calculé : Sb 16,6 ; trouvé : 16,6 — 16,7.

cristaux jaune orangé fondant au bloc Maquenne à 153°. Contrairement aux autres composés analogues ce sel s'oxyde assez rapidement.

Sel bromé d'antimoine du phénylanisylglyoxal



On traite 2 g. d'isomère A par 2 g. 9 (1 molécule) de SbBr^3 en présence de 10 cm³ d'alcool ; la précipitation est extrêmement rapide ; au bout de 1/4 d'heure on recueille par essorage 3 g. 5 de produit qu'on lave au CCl^4 . Le rendement est de 80 o/o. La composition centésimale montre que ce sel cristallise avec une demi-molécule d'alcool.

Analyses :

0 g. 3147 substance ; 11 cm³ 25 Iode N/10 — 0 g. 3796 substance ; 14 cm³ 4 N/10 (AgBr).

$\text{C}^6\text{H}^{13}\text{O}^3\text{SbBr}^2 + \frac{1}{2} \text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ calculé : 21,85Sb ; trouvé : 21,8 — calculé : 28,7 Br ; trouvé : 28,8.

cristaux orangés fondant au bloc Maquenne à 174°-175° avec décomposition.

2° Sels dérivant des isomères B. Les isomères B donnent naissance aux mêmes sels que les isomères A ; mais on observe ici une différence importante dans les vitesses de formation du sel.

Prenons, par exemple, le méthylbenzylglyoxal et traitons un même poids d'isomère A d'une part, d'isomère B d'autre part, par 1 molécule de SbCl^3 en présence d'une même quantité d'alcool. Dans le premier cas, la cristallisation commence aussitôt et se poursuit rapidement. La quantité de produit recueillie au bout d'une heure atteint 80 o/o environ du chiffre théorique attendu.

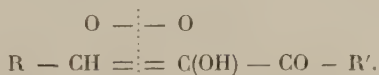
Dans le second cas, au contraire, aucune cristallisation spontanée ne se produit par addition de SbCl^3 . Elle commence au bout de quelques minutes et seulement après introduction comme amorces, de quelques cristaux du sel précédent, et se poursuit ensuite avec lenteur. Au bout d'une heure on recueille le sel qui a précipité ; le rendement est faible et dépasse à peine 30 o/o. La réaction n'est d'ailleurs

pas terminée car la liqueur-mère continue à abandonner des cristaux après essorage du sel.

Le même phénomène a été observé avec les isomères A et B du phénylbenzylglyoxal.

e) *Action de l'air*. — Signalons pour terminer une nouvelle différence qui est apparue entre les isomères A et B dans leur comportement respectif vis-à-vis de l'oxygène de l'air.

Les formes A sont des corps autoxydables. Cette propriété est particulièrement marquée chez le phénylbenzylglyoxal et le phénylanisylglyoxal et nous l'avions signalée précédemment ⁽¹⁾. Même à l'état pur, et bien secs, ces composés abandonnés à l'air libre dégagent au bout de quelques heures une odeur caractéristique d'aldéhyde benzoïque ou anisique, se ramollissent et jaunissent fortement. On caractérise parmi les produits d'autoxydation les acides benzoïque et anisique. Leur formation s'interprète facilement en admettant dans la molécule de l'isomère A la présence d'une double liaison céto-énolique particulièrement réactive



De même, les isomères A du méthylbenzylglyoxal et du méthylanisylglyoxal abandonnés dans les mêmes conditions jaunissent rapidement et prennent une odeur piquante rappelant celle de l'acide acétique ; ici encore l'autoxydation est accompagnée de la formation de composés acides décelables au tournesol.

Les isomères B, au contraire, apparaissent comme fort peu autoxydables. Ainsi un échantillon d'isomère B du phénylbenzylglyoxal fut abandonné au laboratoire sur un verre de

⁽¹⁾ CH. DUFRAISSE et H. MOUREU, *Bull. Soc. Chim.* (4), 41, p. 1613 (1927).

montre ; ce fut dix jours après, seulement, que l'on commença à observer l'apparition de traces d'huiles et à percevoir une légère odeur d'aldéhyde benzoïque. Encore peut-on se demander s'il n'y avait pas eu auparavant isomérisation sous l'action catalytique du verre, et si le phénomène apparu n'est pas imputable à l'isomère A qui en est résulté.

Le résultat est beaucoup plus net avec la méthylbenzylglyoxal. Ainsi, un échantillon d'isomère B fut abandonné en surfusion au laboratoire dans un tube en quartz (afin de ralentir la rétrogradation de cette forme) bouché avec un simple bouchon en liège. Au bout de huit mois, cet échantillon ne manifesta aucun indice d'altération ; il n'était même pas acide au tournesol.

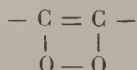
C. — Nature de l'isomérisie.

L'ensemble concordant des résultats qui viennent d'être exposés dans ce chapitre met en évidence la grande réactivité de l'un des atomes d'hydrogène de l'isomère A. Cette raison me fait proposer pour ces composés la formule :



qui en fait l'un des deux isomères stéréochimiques possibles de la forme céto-énolique.

Quant aux isomères B, le caractère négatif des résultats obtenus (déficit gazeux avec le réactif de Grignard, lenteur de réaction avec $FeCl^3$ et $SbCl^3$, stabilité à l'air, absence de réaction avec le brome) s'accorderait mieux, dans son ensemble, soit avec une constitution dicétonique véritable $R - CH^2 - CO - CO - R'$, soit avec une structure « superoxyde »



analogue à celle que Schönberg et ses collaborateurs ⁽¹⁾ ont attribuée à certaines formes dérivées des benzyles $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CO} - \text{Ar}$.

On peut toutefois choisir avec une sécurité suffisante entre ces deux dernières formules ; si les isomères B possédaient une structure superoxyde, ils ne devraient manifester que faiblement les réactions du groupe dicétonique.

On sait, par exemple, depuis les travaux de Schönberg que de tels composés se condensent difficilement avec les o. diamines ; encore faut-il pour atteindre ce résultat prolonger la durée du chauffage et même catalyser la réaction à l'aide de diméthylaniline. Or, tel n'est pas le cas des isomères B qui, rappelons-le, conduisent quantitativement aux quinoxalines correspondantes par un chauffage de quelques minutes et en l'absence de tout agent catalytique.

La constitution superoxyde est de ce fait peu probable et je propose pour les isomères B la structure dicétonique vraie



qui permet, en fait, de rendre compte de l'ensemble des réactions observées.

Ainsi, la tautomérisation des formes A et B rentrerait dans le cadre classique de l'isomérisation céto-énolique.

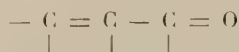
Il est intéressant de souligner, en terminant, l'étroite liaison qui existe, chez les dicétones α qui viennent d'être étudiées, entre certaines propriétés physiques des isomères et leur constitution chimique.

Ainsi, le passage de la structure céto-énolique à la forme dicétonique est toujours accompagné d'un accroissement dans l'intensité de la coloration.

On devait donc s'attendre à trouver dans les spectres d'absorption des isomères A et B des différences importantes sus-

(¹) SCHÖNBERG et KRÄMER, *Ber.*, 55, p. 1174 (1922) ; SCHÖNBERG et MALCHOW, *Ber.*, 55, p. 3746 (1922) ; SCHÖNBERG et BLEYBERG, *Ber.*, 55, p. 3753 (1922).

ceptibles d'éclairer leur constitution. J'ai effectué une telle étude sur le méthylbenzylglyoxal ⁽¹⁾. Rappelons que l'isomère A n'absorbe pas dans la lumière visible mais présente dans l'ultra-violet une bande d'absorption caractéristique que nous avons retrouvée d'ailleurs chez des composés de même squelette carboné tels que la benzoylacétone $C^6H^5 - C(OH) = CH - CO - CH^3$ et la benzalacétone $C^6H^5 - CH = CH - CO - CH^3$; cette bande paraît donc pouvoir être attribuée au carbonyle dont la double liaison est en conjugaison avec la liaison éthylénique



commune à ces trois composés.

Par contre, l'isomère B absorbe peu dans l'ultra-violet mais présente une large bande d'absorption dans le début du spectre visible caractéristique du groupement dicétonique des α -dicétones.

Ces résultats apportent donc une excellente confirmation à ceux que j'avais préalablement déduits de l'étude chimique.

Ainsi, d'autre part, disparaît maintenant cette différence marquante dans les propriétés tautomériques qui, pendant longtemps, avait paru séparer les dicétones α des dicétones β : les unes comme les autres doivent être, au même titre, considérées comme des substances tautomériques. L'analogie devrait donc se poursuivre en série aliphatique et nous avons eu l'occasion de signaler à cet égard que les α -dicétones grasses donnent elles aussi des dérivés métalliques ⁽²⁾. Une nouvelle confirmation de ces vues vient d'être apportée par un récent travail de Grignard et Delarue ⁽³⁾ sur l'undécanedione 2.3

⁽¹⁾ LOWRY, H. MOUREU et MAC CONKEY, *Chem. Soc.*, p. 3167 (1928).

⁽²⁾ CH. DUFRAISSE et H. MOUREU, *Bull. Soc. Chim.* (4), 41, p. 1610 (1927).

⁽³⁾ GRIGNARD et DELARUE, *Bull. Soc. Chim.* (4), 45, p. 389 (1929).

$\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CO} - (\text{CH}^2)^7 - \text{CH}^3$, dicétone α que ces savants ont réussi à énoliser partiellement sous l'action de divers organo-magnésiens.

Il y a là comme on le voit, quelques précieuses indications ; elles ouvrent la voie à un vaste champ d'expérimentation : nous nous proposons d'y poursuivre et d'y étendre nos propres recherches.

CHAPITRE IV

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE LA TRANSFORMATION TAUTOMÉRIQUE

I. — ÉTUDE DES ÉTATS D'ÉQUILIBRE (1)

L'une des propriétés les plus caractéristiques d'un composé doué de propriétés tautomériques est certainement l'aptitude qu'il présente de subir une isomérisation réversible. On voit par là la relation étroite qui lie les phénomènes de tautomérisation au problème général des équilibres chimiques.

La connaissance de l'état d'équilibre qui résulte de l'interconversion des isomères est toujours une donnée importante à connaître. Elle permettra de préciser la nature de l'isomérisation qui relie les formes entre elles : l'on pourra ainsi rendre compte, lorsqu'une des formes en présence est seule isolable, des propriétés dualistiques de la substance tautomérique mise en jeu.

On a pu maintes fois mettre en évidence la transformation que subit une substance tautomérique au contact d'un dissolvant par exemple, et étudier l'état d'équilibre qui résulte du fait même de la dissolution. Il est par contre exceptionnel de pouvoir explorer la réversibilité de l'équilibre en partant des termes extrêmes, faute d'avoir réussi, en général, à en isoler les constituants. Il m'est donc apparu

(1) HENRI MOUREU, *C. R.*, 188, p. 1413 (1929).

comme un complément essentiel de ce travail de rechercher, sur les isomères A et B, si l'on aboutissait bien à un même état d'équilibre quel que soit l'isomère A ou B mis en œuvre. C'est ce que l'expérience a confirmé.

Examinons la transformation que subit l'isomère B, par exemple, au contact d'un catalyseur convenablement choisi, et suivons-la à l'aide d'une constante physique, l'indice de réfraction par exemple : l'isomérisation qui en résulte se traduit, rappelons-le, par une montée progressive de l'indice de réfraction. Mais si la température choisie est telle qu'aucun des constituants du mélange ne se sépare, ni par distillation, ni par cristallisation, la variation ascendante de l'indice de réfraction cesse dès que l'on a atteint une valeur donnée et fixe pour la température considérée. En opérant de même pour l'isomère A, on voit l'indice de réfraction subir à l'inverse de tout à l'heure une marche descendante qui tend à le rapprocher de celui de l'isomère B, puis se fixer à son tour ; or les indices de réfraction finalement observés, pour une même température d'équilibre, à partir de l'un ou l'autre isomère, sont toujours très voisins. On est donc bien parvenu à un état d'équilibre vrai, puisque l'équilibre a été atteint par les deux voies opposées.

A. — L'équilibre des formes A et B du méthylbenzylglyoxal.

a) *Méthodes employées pour la détermination des concentrations à l'équilibre.* — L'étude quantitative des états d'équilibre a été effectuée par deux procédés différents, l'un réfractométrique, l'autre thermique.

Dans la première méthode, on mesure l'indice de réfraction du mélange en équilibre ; la concentration des isomères est alors déterminée à l'aide de la courbe de variation que nous avons donnée précédemment (p. 16). Le second procédé uti-

lise les points de fusion finissante des mélanges en équilibre. On pourra là encore évaluer la composition à l'équilibre en étudiant préalablement la variation du point de fusion finissante de l'isomère A, par exemple, en fonction de sa teneur croissante en isomère B. Les résultats de cette détermination préliminaire sont portés dans le tableau ci-dessous.

Concentration en isomère A o/o	Point de fusion finissante. Détermination effectuée dans un tube		Concentration en isomère A o/o
	en verre	en quartz	
100	69	69	100
95,5	66	66	94,9
91,36	64	62,5	89,04
85	61	56,5	78,55
79,4	58	48	65,87
72,5	54	41,5	55,1
66,1	50	37	49,13
		33,5	44,95

On opère dans un tube en quartz ; dans du verre ordinaire en effet, par suite d'une action catalytique due à l'alcalinité des parois (voir p. 48), il se produit au cours des fusions successives une isomérisation partielle de la forme B en forme A ; le point de fusion véritable se trouve de ce fait élevé, comme on peut l'observer en examinant les courbes comparatives portées sur la figure 6, qui traduisent graphiquement les résultats obtenus dans deux séries de mesures effectuées l'une dans du verre ordinaire, l'autre dans du quartz.

On remarquera que, pour une concentration de 66 o/o environ en isomère A, la différence des points de fusion finissante observés dans le verre d'une part, dans le quartz de l'autre, est d'environ deux degrés centigrades.

b) *Technique suivie pour l'obtention de l'équilibre.* — Les isomères A et B, en l'absence de tout agent catalytique, ne s'isomérisent pas sous l'influence de la chaleur seule ; c'est là, pour le but que nous nous proposons, une difficulté expérimentale qui a nécessité l'emploi d'un catalyseur. D'un autre côté, à froid, l'isomère B traité par un catalyseur se transforme intégralement en isomère A, car celui-ci se sépare

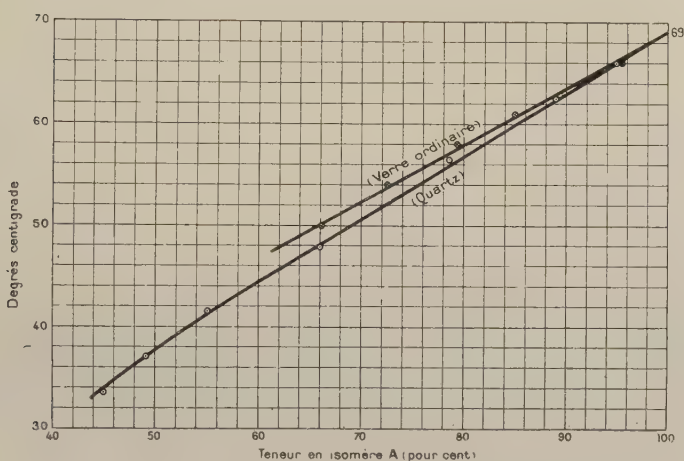


Fig. 6. — Variation du point de fusion de l'isomère A en fonction de sa teneur en isomère B (Méthylbenzylglyoxal).

en cristaux du mélange en évolution avant que l'on ait atteint l'état d'équilibre ; d'où l'obligation d'opérer à chaud pour la recherche d'un état d'équilibre. Voici comment les expériences étaient conduites. L'isomère A ou B est chauffé à une température définie, dans un bain d'huile de vaseline ; dès que la température que l'on s'est fixée est atteinte, on ajoute une trace d'un catalyseur alcalin approprié, tel qu'une amine, et l'on maintient la température fixe pendant 3 minutes (durée qui est suffisante pour que l'équilibre s'établisse) ; on vérifie d'ailleurs, à l'aide d'un thermomètre intérieur, que la température du mélange d'isomères est bien identique

à celle du bain d'huile de vaseline. Pour pouvoir déterminer la concentration du mélange à l'équilibre, il faut stabiliser le système avant de le ramener à la température ordinaire. On fait donc cesser l'action du catalyseur alcalin en le neutralisant, à cette même température d'équilibre, par addition à la masse d'une trace d'un acide convenablement choisi. Puis on refroidit rapidement, on prend l'indice de réfraction du mélange en surfusion, et, après amorçage de l'isomère A, on prend le point de fusion finissante. On vérifie ensuite, comme nous le verrons plus loin, que cette neutralisation a bien supprimé effectivement l'action catalytique de l'amine.

Afin de rendre les essais comparables, et de réduire au minimum l'influence propre de l'amine employée comme catalyseur et de l'acide utilisé pour sa neutralisation sur l'indice de réfraction et le point de fusion du mélange à l'équilibre, on opérât chaque fois sur une quantité d'isomère relativement importante (0 g. 5 environ), tandis que le catalyseur mis en œuvre était employé à une faible concentration (1/500).

Après différents essais, le choix du catalyseur s'est porté sur la pipéridine qui possède l'avantage de conduire très rapidement à l'équilibre; ce qui, par suite, permet d'écourter la durée du chauffage; cette amine ne paraît pas produire d'altération importante des isomères.

Comme acide, nous avons employé l'acide oxalique en raison de sa faible action catalytique; étant en outre insoluble dans le mélange des isomères, il n'apporte que peu de modification sur l'indice de réfraction et sur le point de fusion du mélange à l'équilibre.

On devait se demander si la petite quantité d'oxalate de pipéridine formé n'influait pas elle-même sur les constantes physiques du mélange en équilibre. Il ne le semble pas, car, à titre de contrôle, on vérifiait dans chaque essai, après neutralisation du catalyseur alcalin, qu'une nouvelle période de chauffage ne modifiait ni l'indice de réfraction ni le point de

fusion : dans aucun cas les écarts observés n'ont dépassé la limite des erreurs de mesure.

Enfin, pour diminuer l'action de paroi pendant la période de refroidissement et pendant la prise du point de fusion finissante, on opérait dans un tube en quartz.

Les états d'équilibre ont été déterminés de 10 en 10 degrés entre les températures de 70° et de 110°. A ces températures, l'équilibre est, comme on le verra, fortement déplacé vers l'isomère A. Les concentrations déduites des indices de réfraction ont été calculées à l'aide de l'équation $n = 0,001077 x + 1,5192$ (p. 15) dans laquelle x représente la concentration en isomère A d'un mélange d'indice de réfraction n . Tous les indices de réfraction sont ramenés à la température de 16° centigrades. Les concentrations déduites des points de fusion finissante ont été déterminées au moyen du graphique porté sur la figure 6.

c) *Résultats obtenus.* — L'ensemble des expériences effectuées sur le méthylbenzylglyoxal est résumé dans le tableau ci-dessous. Ainsi qu'en témoignent dans l'ensemble les résultats obtenus, les isomères A et B peuvent coexister en état d'équilibre dans des limites assez étendues de température.

A la température de 70°, par exemple, la concordance est particulièrement satisfaisante : que l'on détermine la concentration à l'équilibre par l'indice de réfraction ou par le point de fusion finissante, que l'on mette indifféremment en œuvre, soit l'isomère A, soit l'isomère B, on observe toujours dans le mélange final une teneur en isomère A, voisine de 70 o/o, qui caractérise l'état d'équilibre à cette température.

L'une et l'autre méthode montrent également l'existence pour l'équilibre d'un coefficient de température. En effet, examinons parallèlement les points de fusion finissante d'une part, les indices de réfraction successifs d'autre part : tous deux s'élèvent graduellement au fur et à mesure que la tem-

Résultats obtenus à partir de l'isomère A (F = 69°; n = 1,627)				Température d'équilibre	Résultats obtenus à partir de l'isomère B (F = 17°; n = 1,5192)			
Concentration en isomère A déduite		Point de fusion finissant du mélange d'isomères	Indice de réfraction du mélange d'isomères		Point de fusion finissant du mélange d'isomères	Concentration en isomère A déduite		
du point de fusion	de l'indice de réfraction					de l'indice de réfraction	du point de fusion	
	62,6 62,6		1,5867 1,5867	110		61,6 62,3		
53 50	64 63,8	39,5 37,5	1,5882 1,5879	100	42 (°) 35	64 64,6	56 47	
61 56	67,1 67,2	45 42	1,5915 1,5916	90	44 40	66,1 65,7	59 53	
62,5 61	67,6 67,6	46 45	1,5920 1,5921	80	49,5 48,5	70,3 70,4	68 67	
69 70	70,5 70,6	50 50,5	1,5952 1,5953	70	52,5 50,5	72,5 72,1	73 70	

pérature d'équilibre diminue, ce qui signifie qu'un abaissement de la température favorise la formation d'isomère A.

Soulignons toutefois la particularité suivante : les valeurs des concentrations déduites des points de fusion finissante sont toujours plus faibles que celles que l'on tire de la mesure de l'indice de réfraction. A 90° , par exemple, le mélange en équilibre contiendrait 60 o/o environ d'isomère A d'après la première méthode, 66 o/o environ d'après la seconde, et la différence s'accroît encore à la température de 100° . On observera même que les points de fusion de mélanges obtenus pourtant à une même température d'équilibre sont moins concordants entre eux que les indices de réfraction correspondants.

Les écarts observés par la méthode thermique dépassent sensiblement les erreurs de mesures dues à la technique : ils révèlent incontestablement un phénomène chimique supplémentaire, le plus vraisemblable étant la formation transitoire d'une troisième forme isomérique très labile, telle que l'isomère stéréochimique de la forme céto-énolique $A, R - CO - C(OH) = CH - R'$. S'il se forme réellement, ce composé doit être très instable car je n'ai pas réussi à l'isoler ; en tout cas, l'hypothèse de son existence suffit à expliquer les variations importantes du point de fusion ; on sait, en effet, combien la présence d'une petite quantité de matière étrangère influence le point de fusion des corps. Par contre, il ne modifierait que fort peu les indices de réfraction, en raison de son analogie de structure avec l'isomère A : théoriquement même, les deux isomères éthyléniques devraient avoir la même réfraction moléculaire, ce qui impliquerait l'identité des indices de réfraction. Pratiquement, il n'en est pas tout à fait ainsi, mais on conçoit que ces indices de réfraction puissent être voisins. En conséquence, les concentrations données par la méthode réfractométrique doivent être plus approchées que celles de l'analyse thermique : ce seront les seules qui vont être adoptées par la suite.

On notera la remarquable concordance des états d'équilibre obtenus par les deux directions inverses (fig. 7). Ainsi, à 80° par exemple (température à laquelle l'écart observé est pourtant le plus élevé), l'indice de réfraction du mélange en

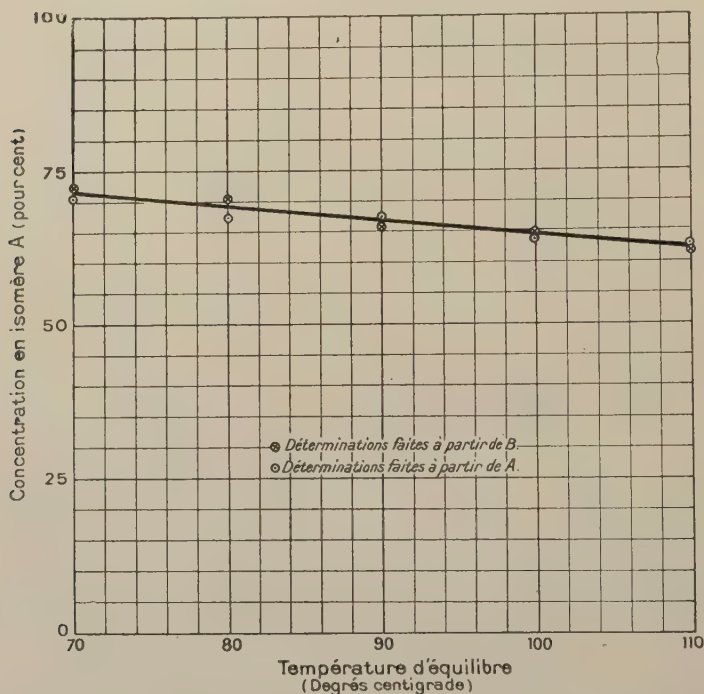


Fig. 7. — États d'équilibre atteints à diverses températures (Méthylbenzylglyoxal).

équilibre est 1,592 à partir de A, 1,595 à partir de B, écart faible si l'on remarque que les indices de réfraction des isomères A et B purs, très différents l'un de l'autre, sont respectivement 1,627 et 1,519.

La masse qui subit l'isomérisation est toujours très importante (60 à 70 o/o pour l'isomère B aux températures étudiées). En outre, la transformation qui a lieu sous l'influence catalytique de la pipéridine mise en jeu est très brutale et

par suite sa durée en est très courte. On aurait donc dû s'attendre, étant donné ces conditions, à d'assez grands écarts entre les résultats : il n'en est rien, ce qui souligne encore la netteté des transformations chez cette dicétone.

**B. — L'équilibre des formes A et B
du phénylbenzylglyoxal.**

J'ai effectué sur le phénylbenzylglyoxal une étude analogue à la précédente.

Le mode opératoire suivi pour l'obtention de l'état d'équilibre trouve ici une importante simplification dans le fait que l'addition d'un catalyseur auxiliaire tel qu'une amine est inutile : l'emploi de verre ordinaire à une température convenablement choisie suffit à catalyser la transformation de l'un ou de l'autre isomère et conduit en quelques minutes à l'équilibre cherché.

On trouvera dans le tableau ci-contre les résultats obtenus à 100° pour l'un et l'autre isomère : ils sont traduits graphiquement d'autre part sur la figure 8.

Déterminations effectuées en partant de B			Déterminations effectuées en partant de A				
Concentration en isomère (*)		Indice de réfrac- tion à 20°	Durée du chauffage à 100° (en minutes)		Indice de réfrac- tion à 20°	Concentration en isomère	
B	A					A	B
100	0	1,5814	0	0	1,674	100	0
93,9	6,1	1,5871	10	»	»	»	»
74,2	25,8	1,6054	23	»	»	»	»
70,4	29,6	1,6091	39	38	1,6111	31,9	68,1
70,4	29,6	1,6090	49	48	1,6091	29,6	70,4
»	»	»	»	55	1,6090	29,6	70,4

(*) La concentration est déterminée à partir de l'indice de réfraction. Voir p. 24 l'équation représentant la relation entre ces deux données.

On remarquera la concordance parfaite des résultats obtenus à l'équilibre : que l'on prenne indifféremment comme point de départ soit la forme A, soit la forme B, l'état d'équilibre à 100° est caractérisé par une concentration de 29,6 o/o de A et de 70,4 o/o de B. L'équilibre est donc, pour le phénylbenzylglyoxal, fortement déplacé en faveur de l'isomère B, alors que nous

avons observé l'inverse pour le méthylbenzylglyoxal à cette même température.

J'ai également effectué des mesures sur le phénylbenzylglyoxal à 140° ; la durée d'établissement de l'équilibre est beaucoup plus rapide (1/4 d'heure environ) qu'à 100° ; à cette température la proportion d'isomère A à l'équilibre n'est plus que de 22,85 o/o.

Nous retrouvons donc ici un résultat d'ensemble commun aux deux dicétones α qui ont fait

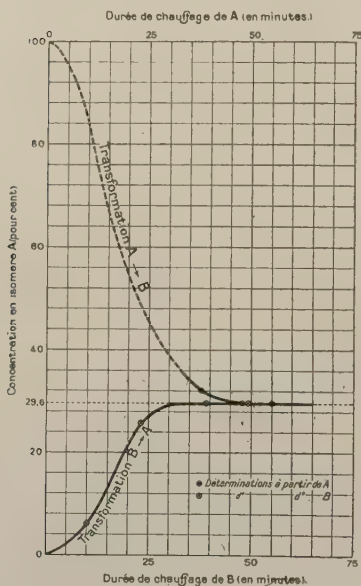


Fig. 8. — État d'équilibre à 100° (Phénylbenzylglyoxal).

l'objet de cette étude, en ce sens que, pour l'une comme pour l'autre, l'élévation de la température favorise toujours la formation de l'isomère dicétonique (B) aux dépens de la forme céto-énolique (A).

II. — ÉTUDE THERMOCIMIQUE DES FORMES TAUTOMÉRIQUES A ET B ET DE QUELQUES COMPOSÉS VOISINS

En vue d'évaluer la chaleur de tautomérisation chez les dicétones α , j'ai déterminé la chaleur de combustion des

formes A et B. Il m'a paru intéressant d'étudier en outre les composés oxydo-cétoniques et les β -dicétones qui leur sont isomères, et de comparer finalement l'ensemble de ces substances aux cétones α - β -éthyléniques de même squelette carboné.

J'ai utilisé à cet effet le calorimètre semi-adiabatique Landrieu ⁽¹⁾ et la bombe Moureu n° 3 ⁽²⁾. Le thermomètre mis en œuvre était le thermomètre à mercure Poulenc n° 142.177 divisé en centièmes de degré, gradué en divisions équidistantes ⁽³⁾; les lectures faites au moyen d'un viseur permettent d'apprécier le millième de degré. La mise de feu s'opérait au moyen d'un fil de platine rougi électriquement pendant une fraction de seconde, et par l'intermédiaire d'une mèche de coton poudre. La correction de refroidissement, toujours très faible en raison du dispositif calorimétrique employé, était généralement inférieure à 0°004.

La détermination de la capacité calorifique de l'ensemble calorimétrique (calorimètre, eau, bombe, thermomètre, agitateur) a été effectuée par combustion d'un échantillon d'acide benzoïque provenant du Bureau of Standards de Washington et dont la chaleur de combustion est de 6.329 cal.-g. 20° : c'est donc à cet étalon que se réfèrent toutes mes expériences. On trouvera dans le tableau I le détail de ces mesures préliminaires; comme valeur de la capacité calorifique du système j'ai adopté le chiffre moyen 2.448,3.

Les conditions générales, tant pour la détermination de la capacité calorifique que pour celle des chaleurs de combustion des composés étudiés, étaient les suivantes :

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.* (4), 37, p. 1340 (1925); on trouvera dans ce mémoire tous les détails concernant l'utilisation pratique de cet appareil.

⁽²⁾ CH. MOUREU, *C. R.*, 180, p. 557 (1925).

⁽³⁾ Cet instrument a fait l'objet de la part de MM. LANDRIEU et BAYLECOQ d'une étude très approfondie; j'ai mis à profit l'ensemble des corrections établies par eux.

TABLEAU I

Poids d'acide benzoïque	Élévation de température		Chaleur dégagée			Capacité calori- fique
	Observée	Corrigée	acide benzoïque	NO ² H	mèche	
1,2290	3,184	3,1853	7778,3	12,5	6,9	2448
1,0821	2,801	2,8046	6848,6	10,7	6,7	2448,1
1,1897	3,079	3,0825	7529,6	8,5	10,3	2448,8
1,2949	3,351	3,354	8195,4	9,2	6,7	2448,2

1° Même température initiale de 17°;

2° Température finale inférieure à 20°620 (c'est en effet sur l'intervalle 17°-20°620 qu'a porté l'ensemble des corrections effectuées sur le thermomètre utilisé);

3° Même pression d'oxygène dans la bombe (25 kg);

4° Vitesse d'agitation constante (40 périodes par minute);

5° Température de l'eau du calorimètre supérieure au point de rosée;

6° Température de la pièce sensiblement constante;

7° Même poids d'eau dans le calorimètre.

Grâce à l'ensemble des précautions prises, les déterminations présentent régulièrement entre elles une concordance de l'ordre du 1/1000^e.

Mes mesures ont porté sur 15 composés : 14 d'entre eux étaient solides et ont été brûlés sous forme de pastilles; le quinzième, liquide à température ordinaire (isomère B du méthylbenzylglyoxal), fut brûlé à cet état, après pesée directe dans une coupelle en platine : par suite de la très faible tension de vapeur de ce composé, la perte de poids pendant la durée des manipulations est en effet négligeable.

On trouvera dans le tableau II tous les renseignements concernant les combustions; j'ai fait figurer en outre sur le tableau III les résultats essentiels des déterminations.

Selon l'habitude, les chaleurs de combustion q pour 1 g. de substance sont exprimées en petites calories, tandis que les chaleurs moléculaires de combustion à volume constant Q_v , à pression constante Q_p , ainsi que les chaleurs moléculaires de formation à pression constante Q_f sont données en grandes calories par molécule-gramme (1).

Considérations diverses. — Les données d'ensemble que j'ai résumées dans le tableau III permettent en premier lieu d'évaluer les principales relations thermochimiques qui lient les composés oxydo-cétoniques aux dicétones α et aux dicétones β , en prenant comme terme de comparaison les cétones α - β -éthyléniques de même squelette carboné, substances-mères de ces divers produits.

Ces quatre familles de composés possèdent entre eux des liens très étroits de parenté. Considérons en effet un oxyde d'éthylène α -cétonique $R - CH = \underset{\substack{\diagup \\ O}}{C} - CH - CO - R'$, une

dicétone α $R - CH = C(OH) - CO - R'$ et une dicétone β $R - C(OH) = CH - CO - R'$: d'une part, ces trois composés sont isomères entre eux ; d'autre part, chacun d'eux ne diffère de la cétone éthylénique $R - CH = CH - CO - R'$ que par les positions différentes d'un même atome d'oxygène. Il est donc intéressant de rechercher quelles modifications énergétiques va entraîner l'introduction de l'atome d'oxygène chez une cétone éthylénique suivant la place qu'il va occuper dans la nouvelle molécule.

(1) J'ai utilisé pour le calcul des chaleurs de formation les valeurs données par Berthelot pour les chaleurs de combustion à pression constante du carbone et de l'hydrogène : C diamant $\rightarrow$ CO_2 (gaz) + 94 cal. 3 et $H_2 \rightarrow H_2O$ (liq.) + 69 cal. Dans le calcul des poids moléculaires, nous avons fait usage des valeurs suivantes : H = 1,008, C = 12, O = 16.

TABLEAU II

Produits	Poids de substance	Élévation de température		Chaleur dégagée				Moyenne
		observée	corrigée	totale	NO ³ H	mèche	par gramme de substance	
Benzalacétone $C^6H^5 - CH = CH - CO - CH^3$	0,9678	3,411	3,4141	8358,7	15,2	12,8	8608	8602
	0,9485	3,337	3,3402	8177,8	14,9	7,6	8598	
	0,9034	3,180	3,1822	7791	13,3	8,3	8600	
Anisalacétone $CH^3O - C^6H^4 - CH = CH - CO - CH^3$	1,012	3,242	3,2434	7940,8	15,2	13,3	7818	7816,6
	1,001	3,205	3,206	7849,2	15	14,4	7812	
	1,0085	3,230	3,2327	7914,6	15	12,6	7820	
Benzalacétophénone $C^6H^5 - CH = CH - CO - C^6H^5$	0,7635	2,739	2,7368	6700,5	11,5	5,6	8753	8752,7
	0,9006	3,229	3,2298	7097,5	13,6	9,6	8754	
	0,8244	2,955	2,9555	7235,9	12,5	8,5	8751	
Anisalacétophénone $CH^3O - C^6H^4 - CH = CH - CO - C^6H^5$	0,9273	3,101	3,1028	7596,6	14,1	9,6	8166	8164
	0,9320	3,114	3,116	7628,9	14,5	7,4	8162	
[Benzalacétone] oxyde $C^6H^5 - CH - CH - CO - CH^3$ 	1,0076	3,129	3,132	7668	15,5	8,5	7586	7586,6
	1,0220	3,174	3,1762	7776,3	15,7	6,5	7587	
	1,0489	3,258	3,260	7981,4	15,4	7,4	7587	
[Benzalacétophénone] oxyde $C^6H^5 - CH - CH - CO - C^6H^5$ 	0,968	3,177	3,178	7780,7	14,5	8,1	8014	8018
	0,9061	2,977	2,978	7291	14,4	7,4	8022	
	1,0078	3,311	3,3104	8104,8	15,3	8,5	8018	

[Anisalacétophénone] oxyde $\text{CHO} - \text{C}^6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_5$ 	0,9847 1,0259	3,045 3,173	3,048 3,175	7492,4 7773,3	16 16	7,8 6,3	7554 7555	7554,5
Méthylbenzylglyoxal (A) $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{C}(\text{OH}) - \text{CO} - \text{CH}^3$	1,0342 1,0124 1,036 1,0421	3,157 3,092 3,161 3,180	3,1575 3,0936 3,1634 3,1837	7730,5 7574 7744,9 7794,6	15 14,2 16,1 15,9	8,3 9,4 7,6 8,1	7452 7457 7453 7456	7454,5
Phénylbenzylglyoxal (A) $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{C}(\text{OH}) - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_5$	1,0141 0,9750 0,9324 0,9665 0,9786	3,286 3,158 3,016 3,122 3,169	3,2886 3,1591 3,0165 3,1248 3,1699	8051,4 7734,4 7885,3 7850,4 7760,8	14,4 13,6 6,9 3,2 12,5	10,6 10,1 7,4 6,7 7,6	7915 7908 7905 7905 7910	7908,6
Méthylbenzylglyoxal (B) ⁽¹⁾ $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^3$	0,9784 0,9960	3,002 3,053	3,0058 3,0593	7359,1 7490	12,5 11,6	17,1 16,2	7491 7492	7491,5
Phénylbenzylglyoxal (B) $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_5$	0,9386 0,9882 0,9809 0,9517	3,044 3,205 3,181 3,089	3,0462 3,204 3,1804 3,089	7458 7844,3 7586,5 7562,8	13,3 13,6 13,3 13,6	5,4 7,2 8,7 13,9	7926 7917 7916 7918	7919
Benzoylacétone $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}^3$	1,0180 1,0106 1,011	3,091 3,071 3,070	3,0918 3,0727 3,0715	7569,6 7522,9 7519,9	14,9 14,1 14,1	7,8 9,6 9,4	7413 7420 7415	7416
Dibenzylméthane $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_5$	0,9882 0,9780	3,105 3,162	3,105 3,1642	7822,3 7746,9	13,9 13,6	4,7 7,8	7897 7899	7898
Formyl(désoxybenzoïne) (2) $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{C} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_5$ 	1,0032 0,9985	3,258 3,243	3,2573 3,244	7974,8 7942,3	14,9 14,7	7,8 7,9	7926 7931	7928,5
Formyl(désoxybenzoïne) (3) $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{C} = \text{C}(\text{OH}) - \text{C}^6\text{H}_5$ 	0,9499 0,9535	3,075 3,088	3,0756 3,0886	7530 7561,8	14,2 14,4	7,9 8,5	7904 7906	7905

⁽¹⁾ A l'état liquide.

TABLEAU III

Produits	Formule brute	M	Q _{moy.}	Q _n	Q _p	Q _r
$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}^3$ Benzalacétone	$\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}$	146,08	8602	1256,6	1257,7	+ 30,3
$\text{CH}_3\text{O} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}^3$ Anisalacétone	$\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{O}_2$	176,09	7816,6	1376,4	1377,5	+ 73,8
$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ Benzalacétophénone	$\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}$	208,09	8752,7	1821,3	1822,7	+ 5,8
$\text{CH}_3\text{O} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ Anisalacétophénone	$\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{O}_2$	238,1	8164	1943,8	1945,2	+ 46,6
Oxyde de benzalacétone $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}^3$ 	$\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}_2$	162,08	7586,6	1229,6	1230,4	+ 57,6
Méthylbenzylglyoxal (A) $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{C}(\text{OH}) - \text{CO} - \text{CH}^3$	»	»	7454,5	1208,2	1209	+ 79
Méthylbenzylglyoxal (B) $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^3$	»	»	7491,5	1214,2	1215	+ 73 (liq.)

$C^6H^5 - C(OH) = CH - CO - C^6H^5$	»	7416	1262	1202,8	+ 85,2
Oxyde de benzalacétophénone $C^6H^5 - CH = CH - CO - C^6H^5$ 	$C^{16}H^{14}O^2$	8018	1796,7	1797,8	+ 30,7
Phénylbenzylglyoxal (A) (*) $C^6H^5 - CH = C(OH) - CO - C^6H^5$	»	7908,6	1772,2	1773,3	+ 55,2
Phénylbenzylglyoxal (B) $C^6H^5 - CH^2 - CO - CO - C^6H^5$	»	7919	1774,5	1775,6	+ 52,9
Dibenzylméthane (**) $C^6H^5 - C(OH) = CH - CO - C^6H^5$	»	7898	1769,9	1771	+ 57,5
Formyldésoxybenzoïne (z) (***) $C^6H^5 - C = C - CO - C^6H^5$ 	»	7928,5	1776,7	1777,8	+ 50,7
Formyldésoxybenzoïne (β) (***) $C^6H^5 - C = C(OH) - C^6H^5$ 	»	7905	1771,4	1772,5	+ 56
Oxyde d'ansalacétophénone $CH^3O - C^6H^4 - CH = CH - CO - C^6H^5$ 	$C^{16}H^{14}O^3$	7554,5	1919,6	1920,7	+ 71,1

(*) Forme F = 90°.

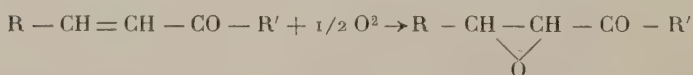
(**) Forme F = 78°.

(***) Les points de fusion instantanée des formes α et β de la formyldésoxybenzoïne, pris au bloc Maquenne, sont respectivement 86° et 120°.

TABLEAU IV

Produits	Q_v	Q_p	Q_f	ΔQ_v	ΔQ_p	ΔQ_f
Benzalacétone	1256,6	1257,7	30,3	- 27	- 27,3	+ 27,3
Oxyde de benzalacétone	1220,6	1230,4	57,6			
Benzalacétophénone	1821,3	1822,7	5,8	- 24,6	- 24,9	+ 24,9
Oxyde de benzalacétophénone	1796,7	1797,8	30,7			
Anisalacétophénone	1943,8	1945,2	46,6	- 24,2	- 24,5	+ 24,5
Oxyde d'anisalacétophénone	1919,6	1920,7	71,1			

On voit d'après le tableau IV, que la transformation d'une cétone éthylénique en composé oxydo-cétonique par saturation de la double liaison par un atome d'oxygène gazeux dégagerait, si elle était réalisable, une quantité de chaleur sensiblement constante que l'on peut évaluer à 25 calories par molécule. Je rappellerai à ce propos que la réaction



peut être effectuée indirectement au moyen de l'eau oxygénée et qu'elle est effectivement fortement exothermique (voir p. 58).

D'un autre côté, lorsque l'atome d'oxygène s'introduit dans la molécule de la cétone éthylénique par rupture d'une liaison entre carbone et hydrogène, créant ainsi une fonction énolique



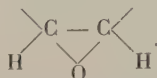
(tableau V) est voisin de 50 calories par molécule. On remarquera toutefois que la quantité de chaleur dégagée est un

peu moindre lorsque cette rupture a lieu en α par rapport à la fonction cétonique préexistant dans la molécule initiale (α -dicétones), au lieu de se produire en β (β -dicétones). Mais le résultat le plus intéressant est que, dans l'ensemble, le dégagement de chaleur apparaît ici sensiblement le double de celui que l'on observait dans le cas précédent lorsque les valences de l'atome d'oxygène s'étaient liées directement à deux atomes de carbone voisins. On doit donc admettre que

TABEAU V

Produits	Substitution	Q_v	Q_p	Q_f	ΔQ_v	ΔQ_p	ΔQ_f
Méthylbenzylglyoxal (A)	α	1208,2	1209	79			
Benzalacétone		1256,6	1257,7	30,3	-48,4	-48,7	+48,7
Benzoylacétone	β	1202	1202,8	85,2	-54,6	-54,9	+54,9
Phénylbenzylglyoxal (A)	α	1772,2	1773,3	55,2			
Benzalacétophénone		1821,3	1822,7	5,8	-49,1	-49,4	+49,4
Dibenzoylméthane	β	1769,9	1771	57,5	-51,4	-51,7	+51,7

cette différence de chaleur correspond à l'énergie absorbée par la formation du noyau triatomique de l'oxyde d'éthylène



Ainsi s'explique alors la grande réactivité d'un tel groupement et la tendance qu'il manifeste à s'isomériser pour conduire à un réarrangement atomique d'un niveau énergétique moins élevé, tel qu'une fonction cétonique par exemple.

On remarquera que les quantités de chaleurs dégagées par ces trois réactions d'isomérisation sont peu éloignées les unes des autres; en fait, rappelons-le, ces transformations ont pu être réalisées toutes les trois (voir p. 70). On voit d'autre part que les trois composés qui en résultent doivent posséder des niveaux d'énergie assez voisins, ce qui permet de rendre compte des analogies que l'on a pu observer dans leur tautométrie.

III. — CHALEUR DE TAUTOMÉRISATION DES DICÉTONES α (1)

J'ai utilisé les résultats acquis au cours du présent chapitre à la détermination de la chaleur de tautomérisation chez les dicétones α . Cette intéressante donnée était difficilement accessible par des mesures directes, en raison même des faibles échanges d'énergie qui accompagnent la transformation des formes tautomériques. J'ai donc employé deux méthodes se contrôlant mutuellement, indirectes toutes les deux et de principes très différents. L'une des valeurs trouvées provient de l'étude des états d'équilibre entre tautomères; l'autre valeur dérive de la détermination des chaleurs de combustion. Appliquées au méthylbenzylglyoxal $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^3$ et au phénylbenzylglyoxal $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_5$, ces méthodes ont conduit, comme on va le voir, à des résultats concordants.

A. — Chaleur de transformation déduite de l'étude des équilibres.

Rappelons que la variation de la constante d'équilibre K se trouve liée à la température absolue T dans une réaction

(1) HENRI MOUREU, *C. R.*, 188, p. 1557 (1929).

effectuée à volume constant mettant en jeu une quantité de chaleur Q par la formule de Van t' Hoff :

$$\frac{d \text{Log } K}{dT} = - \frac{JQ}{RT^2}.$$

Si l'on considère un intervalle de température T_1 à T_2 assez petit pour que la chaleur de réaction Q puisse être considérée comme constante dans cet intervalle, et si K_1 et K_2 sont les valeurs de la constante d'équilibre correspondant à ces températures on peut intégrer l'équation précédente. Il vient alors tous calculs faits :

$$Q = 1,985 \text{ Log. } \frac{K_2}{K_1} \times \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}$$

on pourra donc calculer la chaleur de réaction Q à volume constant si l'on connaît les constantes d'équilibre K_1 et K_2 aux températures voisines T_1 et T_2 .

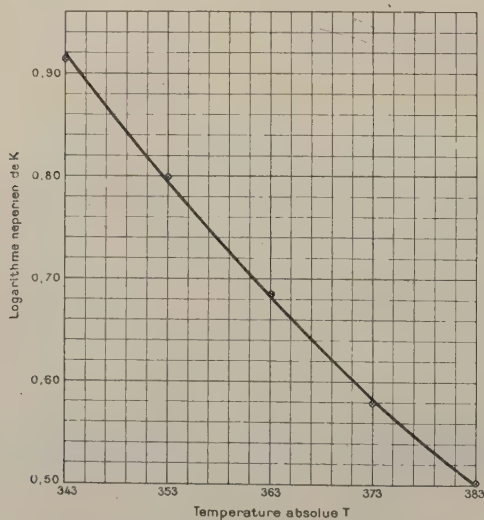


Fig. 9. — Variation de la constante d'équilibre avec la température (Méthylbenzylglyoxal).

Voici les chiffres obtenus, pour le méthylbenzylglyoxal et le phénylbenzylglyoxal, en utilisant les résultats des expériences que j'ai précédemment décrites (voir p. 103).

Dicétone α étudiée	T	Concentration en isomère A déduite de l'indice de réfraction du mélange en équilibre	K	Log. nat. K	Q
Méthylbenzylglyoxal $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}_3$ (fig. 9)	383	62,3 o/o	1,65	0,502	$\left. \begin{array}{l} 2,2 \\ 2,8 \\ 2,9 \\ 2,7 \end{array} \right\} \text{Moyenne } 2,6$
	373	64,1	1,78	0,579	
	363	66,5	1,98	0,685	
	353	69	2,22	0,799	
	343	71,4	2,49	0,914	
Phénylbenzylglyoxal $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$	413	22,85	0,296	— 1,217	2,7
	373	29,6	0,420	— 0,866	

**B. — Chaleur de transformation déduite des chaleurs
de combustion des isomères.**

On trouvera plus loin le tableau des valeurs obtenues par cette méthode. Mais, pour permettre d'en comparer utilement les résultats à ceux qui sont issus de la précédente méthode, une donnée supplémentaire est nécessaire : pour le méthylbenzylglyoxal, en effet, les isomères A et B sont pris dans des états physiques différents, puisque à la température à laquelle les déterminations des chaleurs de combustion ont été effectuées l'isomère A se trouvait à l'état solide et l'isomère B à l'état liquide. Il me fallait donc déterminer la chaleur de fusion de l'isomère A.

Ici encore le procédé direct paraissait bien peu praticable, car il me manquait encore deux données indispensables, les chaleurs spécifiques de l'isomère A à l'état solide et à l'état liquide. J'ai donc eu recours à un procédé indirect, basé sur la relation thermodynamique entre la chaleur latente de fusion L d'un composé, sa température absolue de fusion T , et sa constante cryoscopique moléculaire k :

$$L = 0,01985 \frac{T^2}{k}.$$

Ce procédé présentait pour moi l'avantage de ne nécessiter aucune mesure nouvelle, tout en présentant un degré suffisant de sécurité. L'étude thermique que j'avais en effet précédemment effectuée sur la variation du point de fusion finissant de l'isomère A en fonction de sa teneur en isomère B va nous permettre d'évaluer la constante cryoscopique k de l'isomère A.

Considérons dans ces expériences l'isomère A comme le dissolvant et l'isomère B comme le corps dissous ; en désignant par Δt l'abaissement de température de fusion observé pour une concentration C en isomère B et par M le poids

moléculaire (162) du méthylbenzylglyoxal, la valeur de la constante cryoscopique k est donnée par l'expression :

$$k = \frac{M\Delta t}{C}.$$

Voici les résultats ainsi obtenus :

Concentration en isomère B	Température de fusion finissante		Abaissement du point de fusion	Valeurs de k
	degrés centigrades	degrés absolus		
0 o/o	69	342	»	»
5,1	66	339	3	95,4
10,96	62,5	335,5	6,5	96
21,45	56,5	329,5	12,5	94,3

Il y a lieu d'observer que les valeurs de k déduites de ces expériences s'écartent fort peu les unes des autres bien qu'elles se réfèrent à des valeurs toujours élevées de la concentration. Ce fait mérite d'être signalé car ce sont là des conditions expérimentales pour lesquelles les lois de la thermodynamique cessent généralement d'être applicables sous leurs formes simples.

D'après ces expériences, la constante cryoscopique de l'isomère A du méthylbenzylglyoxal serait donc sensiblement égale à 96.

Il en résulte, pour la chaleur de fusion de ce composé, la valeur :

$$L = 0,01985 \times \frac{342^2}{96} = 24,2 \text{ cal.-g.}$$

soit 3,9 grandes-calories par molécule.

Voici alors pour les chaleurs de transformation des tautomères les chiffres que l'on peut tirer de la comparaison des chaleurs de combustion.

Dicétone α étudiée	Isomère	Chaleur de combustion à volume constant	Chaleur de fusion	Chaleur de transformation à volume constant
Méthylbenzylglyoxal	A (solide) B (liquide)	1208,2 1214,2	3,9 »	2,1
Phénylbenzylglyoxal	A (solide) B (solide)	1772,2 1774,5	» »	2,3

C. — Interprétation des résultats.

Avant de comparer les résultats obtenus par l'une et l'autre méthode je me suis préoccupé de connaître le degré d'approximation sur lequel on pouvait compter suivant la technique suivie.

La méthode des équilibres comporte trois opérations distinctes : étude de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration (déterminée par pesée directe des isomères) dans un mélange des isomères, ce qui permettra de déduire ensuite la composition d'un mélange quelconque à partir de son indice de réfraction ; détermination de la concentration à l'équilibre par la prise de l'indice de réfraction ; détermination de la température d'équilibre. Au total trois instruments de mesure sont nécessaires : balance, réfractomètre, thermomètre. Toutes les pesées étaient effectuées au 1/10 de milligramme ; j'admets d'autre part que l'erreur commise dans la prise des indices de réfraction peut atteindre 0,0002 en valeur absolue, et que l'incertitude sur la température d'équilibre était d'environ 1°. On trouve alors, après un calcul assez long que j'ai effectué pour l'un et l'autre isomère, que l'incertitude sur la valeur de la concentration peut, dans les cas les plus défavorables, atteindre 3 o/o ; il en résulte alors pour les constantes d'équilibre une indéter-

mination de 8 à 10 o/o ; elle entraîne finalement sur la valeur des chaleurs de transformation une erreur moyenne d'environ 50 o/o : l'approximation sur la chaleur de tautomérisation est finalement de $\pm 1,3$ grande-calorie environ.

Dans la méthode utilisant les chaleurs de combustion, la pesée de la substance que l'on brûle était effectuée au $1/10^6$ de milligramme et la lecture thermométrique au $1/1000^{\circ}$ de degré. Un calcul simple montre alors que la précision que l'on peut obtenir sur la chaleur de combustion est de l'ordre du $1/1000^{\circ}$; en fait, l'écart maximum des déterminations n'a jamais excédé ce chiffre. Mais la chaleur de transformation étant déterminée par la différence de deux chaleurs de combustion distinctes, la précision sur la valeur trouvée n'est plus, dans les cas défavorables, que du $1/500^{\circ}$: par suite, l'indétermination sur les chaleurs de tautomérisation évaluées par cette méthode peut atteindre et dépasser même l'ordre de grandeur de la quantité que l'on cherche à déterminer.

Ainsi, quelles que soient les précautions prises et la précision apportée dans les mesures, l'approximation de chacune des méthodes est toujours faible. Comme, par ailleurs, les principes des deux procédés sont totalement différents, on devait s'attendre à des écarts importants entre les valeurs obtenues : il n'en est rien, comme le montre le tableau ci-dessous :

Dicétone α étudiée	Chaleur moléculaire de transformation B $\rightarrow$ A	
	déduite de l'étude des équilibres	déduite des chaleurs de combustion
Méthylbenzylglyoxal . .	+ 2,6	+ 2,1
Phénylbenzylglyoxal . .	+ 2,7	+ 2,3

ce qui donne confiance dans les résultats obtenus.

La chaleur de tautomérisation chez les dicétones α est donc de l'ordre de grandeur de 2,4 grandes-calories par molécule. L'isomérisation des tautomères n'exige par suite qu'un faible échange d'énergie : ainsi s'explique la facilité avec laquelle peuvent s'opérer les transformations réciproques d'une forme dans l'autre.

Ainsi, d'autre part, l'isomérisation de la forme dicétonique (B) en forme céto-énolique (A) est accompagnée d'un dégagement de chaleur. Cette propriété permet, en fait, de rendre compte de l'ensemble des transformations que j'ai observées chez les dicétones α .

Il est intéressant de souligner en terminant que les échanges thermiques que l'on a pu déceler chez les β -dicétones au cours de leur tautomérisation se trouvent être précisément de même signe que ceux que j'ai moi-même observés chez les dicétones α ; ce caractère commun constitue donc une nouvelle confirmation de la grande analogie de propriétés qui existe, et que j'ai précédemment signalée, entre ces deux sortes de tautomérie : celle des dicétones β et celle des dicétones α .

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'effet Raman

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 juin 1930.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

